

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE L. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A L'ANALYSE CHIMIQUE, A L'INDUSTRIE,
A L'AGRICULTURE
ET A L'HISTOIRE NATURELLE

PAR

J. PELOUZE
Membre de l'Institut,
président de la Commission des monnaies,

E. FREMY
Professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

DEUXIÈME ÉDITION.

TOME PREMIER.

PARIS
LIBRAIRIE DE VICTOR MASSON
17, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1854



AVERTISSEMENT

DE LA DEUXIÈME ÉDITION.

Le nom de *Traité de chimie générale* que nous donnons à la deuxième édition de notre ouvrage indique déjà la nature et l'importance des changements que nous y avons introduits.

Notre traité de chimie est moins élémentaire que notre *Cours de chimie générale;* il contient des détails précis sur toutes les parties de la science et sur ses principales applications; il convient par conséquent aux personnes qui se livrent aux travaux de laboratoire et à celles qui s'adonnent à l'industrie.

Voulant rendre ce livre utile à la fois aux chimistes et aux industriels, nous avons dû faire subir au plan que nous avions adopté dans notre première édition des modifications importantes que nous ferons connaître ici en quelques mots.

Tous les articles relatifs aux corps employés fréquemment dans les laboratoires ou utilisés dans l'industrie sont précédés d'un tableau donnant la formule et la composition en équivalents et en centièmes de ces composés; lorsque les corps sont gazeux, nous présentons souvent leur composition en volumes : nous avons pensé que ces tableaux serviraient à graver dans la mémoire la valeur des principaux équivalents chimiques et qu'ils faciliteraient les calculs que l'on est appelé à faire souvent dans les laboratoires ou dans les établissements industriels.

Modifiant l'ordre que nous avions adopté dans notre *Cours de chimie générale*, nous avons placé, à la suite de chaque corps

simple non métallique, l'histoire des combinaisons que ce corps forme avec ceux qui ont été étudiés précédemment. Cet ordre a l'avantage de s'accorder avec celui qui est suivi dans l'étude des métaux, il facilite les recherches et permet de retrouver un composé sans avoir recours à la table des matières.

Un traité de chimie devant être plus complet qu'un cours de chimie générale, nous avons décrit dans cette deuxième édition un grand nombre de corps qui n'avaient pas été mentionnés dans la première.

Notre ouvrage est divisé en cinq volumes.

Le premier volume comprend les *notions préliminaires*, la *théorie des équivalents*, suivie de l'exposition des principales méthodes qui ont servi à déterminer les équivalents de tous les corps simples. Viennent ensuite des *notions de cristallographie*, des *notions de géologie*, suivies d'un extrait du travail remarquable de M. Élie de Beaumont sur *la distribution des corps simples dans la nature*, et enfin l'*histoire complète des corps simples non métalliques*, *du cyanogène et des combinaisons qu'ils forment entre eux.*

Nous nous sommes attachés à donner une idée exacte de l'état actuel de nos connaissances sur ces différents composés ; les publications récentes ont été analysées avec soin. On trouvera dans ce premier volume l'exposé des méthodes générales employées par Ebelmen et par M. de Sénarmont pour la production artificielle des minéraux.

Nous avons fait suivre l'histoire chimique de l'eau de considérations détaillées sur le rôle que ce corps joue dans les phénomènes géologiques et minéralogiques : cet article renferme en outre la classification et l'analyse des principales eaux minérales.

Le deuxième volume comprend les *généralités sur les métaux*, *les oxydes métalliques et les sels*, *l'histoire des métaux alcalins et terreux*, *du manganèse*, *du fer et du chrôme*. Nous avons introduit dans l'histoire des sels et dans la métallurgie du fer des additions importantes.

Le troisième volume se compose des articles relatifs aux autres métaux. Toutes les questions qui se rapportent à la métallurgie et aux applications des métaux à l'industrie ont été traitées avec les plus grands détails : on trouvera dans ce volume des documents très précis sur la *daguerréotypie*, la *photographie*, la *dorure électrique*, la *galvanoplastie*, etc.

Pour résumer les études de chimie minérale, nous avons placé à la fin du troisième volume un article très étendu sur l'*analyse chimique* qui, nous l'espérons, sera d'une utilité pratique dans les laboratoires.

Le quatrième et le cinquième volume comprennent les faits relatifs à la chimie organique. Nous avons donné un développement considérable à toutes les questions qui se rapportent à la pharmacie, à la médecine, à l'histoire naturelle et à l'agriculture; sous ce rapport cette édition diffère entièrement de la précédente.

Enfin nous avons ajouté à notre atlas, qui forme un sixième volume, plusieurs planches nouvelles sur l'éclairage au gaz, la métallurgie du fer, etc., qui complètent l'exposition des procédés industriels.

Qu'il nous soit permis d'adresser ici nos sincères remercîments à M. Guignet, ancien élève de l'École polytechnique, qui a bien voulu consacrer à cette deuxième édition un temps précieux, et qui nous a donné des preuves si nombreuses de son excellent esprit scientifique.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

On donne le nom de *corps* à toute partie limitée et impénétrable de l'espace.

Lorsque les différents corps agissent les uns sur les autres, ils produisent des phénomènes très variés, parmi lesquels nous distinguerons les *phénomènes physiques* et les *phénomènes chimiques*.

Les *phénomènes physiques* sont caractérisés par des modifications passagères que subissent les corps sans que leur constitution intime soit changée. Ainsi un bâton de résine que l'on frotte attire les corps légers : le frottement a communiqué à la résine une propriété nouvelle, mais ne lui a fait éprouver aucune altération ; il a donné lieu à un *phénomène physique*.

Les *phénomènes chimiques*, au contraire, sont caractérisés par des altérations profondes dans la constitution des corps ; leur poids est changé, ainsi que leurs principales propriétés.

Si une lame de fer reste exposée à l'air humide, elle se ternit, se couvre de *rouille*, son poids augmente notablement ; le fer, s'unissant à l'oxygène et à l'eau contenus dans l'air, perd la plupart de ses propriétés : cette altération essentielle du fer constitue un *phénomène chimique*.

Lorsque plusieurs corps sont mis en présence, on observe le plus souvent un ensemble de phénomènes qui sont à la fois physiques et chimiques.

Ainsi le phosphore brûlant dans l'oxygène se change en une matière blanche, pulvérulente, très acide et très avide d'eau, qu'on appelle *acide phosphorique ;* cette transformation est accompagnée d'un dégagement abondant de chaleur, de lumière et d'électricité.

Le chimiste s'occupe de l'acide phosphorique, examine ses propriétés, ses combinaisons avec les autres corps, et détermine le rapport exact de ses éléments.

Le physicien, au contraire, porte son attention sur la chaleur, la lumière et l'électricité qui se sont produites pendant la combustion du phosphore.

On voit que la physique et la chimie ont entre elles des rapports fréquents, mais qu'il est toujours facile de distinguer les phénomènes qui appartiennent à l'une ou à l'autre de ces deux sciences.

Diverses propriétés des corps. — Pour caractériser un corps et en faire l'histoire complète, ce qui est le but spécial de la chimie, il faut en déterminer les propriétés. Les propriétés d'un corps sont réparties en trois groupes qui comprennent les propriétés *physiques*, *chimiques* et *organoleptiques*.

Parmi les *propriétés physiques*, il importe de distinguer celles qui comportent des mesures numériques précises et qui ont par cela même une plus grande valeur comme caractères. Ces propriétés sont la *densité*, la *chaleur spécifique*, la *forme cristalline*, la *solubilité* dans différents liquides, le *point de fusion* et le *point d'ébullition.*

D'autres propriétés physiques moins importantes que les précédentes sont :

La *transparence*, la *translucidité* ou l'*opacité.*

La *couleur* que présente la lumière réfléchie ou la lumière transmise par un corps.

L'*éclat*, qu'on définit le plus souvent par comparaison. Ainsi on dit : *éclat métallique*, *éclat vitreux*, etc.

L'*aspect de la cassure*, qu'on emploie souvent pour donner une idée de la *texture* d'un corps par des expressions telles que celles-ci : *cassure fibreuse*, *cassure grenue*, *cristalline*, *lamelleuse*, etc.

La *dureté*. On définit cette propriété en indiquant les corps qui sont *rayés* par le corps qu'on veut caractériser : ainsi le diamant, qui n'est rayé par aucun corps, est regardé comme le plus dur de tous.

La *malléabilité*, la *ductilité*, la *ténacité*, la *sonorité.* Ces propriétés s'appliquent surtout aux métaux.

La *fluidité* plus ou moins parfaite, si le corps est à l'état liquide. Ainsi on dit : *liquide mobile*, *visqueux*, etc.

Enfin, il existe d'autres propriétés physiques dont l'étude rentre plus spécialement dans le domaine de la physique : telles sont la *réfraction*, simple ou double, la *conductibilité* pour la chaleur et l'électricité, l'*action sur la lumière polarisée*, etc.

Les *propriétés chimiques* sont celles que l'on constate dans les modifications essentielles que les corps éprouvent en agissant sur d'autres corps : ainsi, pour déterminer les propriétés chimiques du fer, on étudie les actions que ce métal exerce sur l'oxygène, le chlore, le soufre, les acides, etc.

Les *propriétés organoleptiques* sont les causes, inconnues pour la plupart, auxquelles on rapporte les diverses actions que les corps exercent sur le toucher, l'odorat, le goût, et, en général, sur les organes extérieurs ou intérieurs d'un être vivant.

Le plus souvent ces propriétés ne peuvent être indiquées que par comparaison : ainsi on dit qu'un corps est *gras au toucher;* qu'il a une *odeur éthérée*, une *saveur métallique*, etc.

M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur ce troisième ordre de propriétés qu'il a si justement séparé des propriétés physiques et chimiques.

Corps simples et composés.— Tous les corps sont partagés en deux grandes classes qui comprennent les *corps simples* et les *corps composés.*

Un *corps simple* est un corps dont on n'a pu jusqu'à présent retirer qu'une seule et même substance, en employant tous les moyens dont la science dispose. Ainsi le soufre est regardé comme un corps simple, parce que, de quelque manière qu'on le traite, on n'obtient jamais qu'un corps présentant les mêmes propriétés.

On voit que cette définition n'a rien d'absolu, et qu'un corps, actuellement considéré comme simple, pourra plus tard être décomposé par d'autres moyens d'investigation que ceux que nous possédons aujourd'hui.

Un *corps composé* est celui dont on sépare plusieurs substances douées de propriétés différentes. Si l'on chauffe de l'oxyde de mercure, on en retire de l'oxygène et du mercure ; l'oxyde de mercure est donc un corps composé.

Définition du mot espèce. — Quand on a examiné l'ensemble des propriétés physiques, chimiques et organoleptiques d'un corps, et reconnu s'il est simple ou composé, on peut déterminer à quelle *espèce* il appartient.

C'est à M. Chevreul que l'on doit l'importante définition de l'espèce en chimie. Nous la reproduisons textuellement :

« Dans les corps simples, l'*espèce* est une collection d'êtres simples qui » sont identiques par les propriétés. »

Les divers échantillons de soufre qu'on prépare dans les laboratoires, ou qu'on trouve à l'état natif dans des gisements très éloignés les uns des autres, présentent tous, quand ils sont convenablement purifiés, un ensemble de propriétés chimiques qui n'appartient à aucun autre corps : ainsi, en s'unissant avec la même quantité de fer, ils donnent tous des composés identiques. Tous ces échantillons forment donc une espèce qui est caractérisée par la réunion d'un certain nombre de propriétés.

Cet ensemble de propriétés est le *caractère distinctif* de l'espèce à laquelle il appartient; une seule propriété, quelque remarquable qu'elle soit, ne peut jamais servir de caractère au corps qui la possède.

« Dans les corps composés, l'*espèce* est une collection d'êtres identiques » par la nature, les proportions et l'arrangement des éléments. »

L'observation prouve que les corps formés d'éléments différents, ou des mêmes éléments en proportions différentes, ne présentent pas les mêmes

propriétés : ainsi, pour que des corps composés appartiennent à une même espèce, il faut d'abord qu'ils soient formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions.

De plus, certains corps qui satisfont à la double condition que nous venons d'indiquer présentent des propriétés chimiques très différentes; un grand nombre de combinaisons de carbone et d'hydrogène sont dans ce cas. On dit que les composés de ce genre, appelés *composés isomériques*, diffèrent par l'*arrangement* de leurs éléments. Il faut donc, comme troisième condition, que les éléments soient *groupés* de la même manière dans les corps qui doivent former une même espèce.

L'*aragonite* et le *spath d'Islande* sont deux variétés naturelles de carbonate de chaux qui appartiennent à une même *espèce*, car elles se composent des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions et groupés de la même manière; elles ne diffèrent que par les propriétés physiques. La cellulose et l'acide acétique sont formés d'hydrogène, de carbone et d'oxygène unis dans les mêmes proportions : mais les propriétés chimiques de ces deux corps sont très différentes, les éléments qui les composent ne sont pas groupés de la même manière ; on doit donc les considérer comme deux *espèces* distinctes.

Comme M. Chevreul l'a fait remarquer avec beaucoup de raison, la chimie est donc la seule science qui permette de déterminer à quelle espèce appartient un corps simple ou un corps composé ; c'est en cela surtout que la chimie se distingue de la physique.

Divisibilité de la matière. — Un grand nombre d'observations prouvent que l'on peut amener les corps à un état de division extrême. On a depuis longtemps agité cette question : La matière est-elle ou n'est-elle pas divisible à l'infini ? Il paraît résulter de l'ensemble des théories chimiques que les corps sont formés de particules extrêmement petites, et indivisibles par tous les moyens mécaniques. On a donné à ces dernières particules le nom de *molécules* ou d'*atomes*.

La constitution d'une molécule varie avec la nature même du corps dont elle fait partie.

La molécule d'un corps simple est formée de parties identiques ; la molécule d'un corps composé contient autant de molécules de différentes natures que l'on distingue d'éléments dans le corps composé. Ainsi une molécule d'oxyde de mercure est formée d'une molécule d'oxygène et d'une molécule de mercure. Mais toutes les molécules d'oxyde de mercure sont semblables entre elles.

Différents états des corps. — Les corps se présentent sous trois états différents : ils sont *solides*, *liquides* ou *gazeux*.

Un très grand nombre de corps peuvent affecter ces trois états : tels sont l'eau, l'acide carbonique, l'acide acétique, le soufre, etc.

D'autres, comme le platine parmi les métaux, et la cire parmi les corps organiques, ne sont connus qu'à l'état solide et à l'état liquide. Certains liquides, comme l'alcool, le sulfure de carbone, prennent facilement l'état gazeux, mais restent liquides aux plus basses températures.

Quelques corps, comme la chaux, l'amidon, etc., conservent toujours l'état solide. D'autres, enfin, appelés *gaz permanents*, comme l'oxygène, l'hydrogène et l'azote, ne sont connus jusqu'à présent qu'à l'état gazeux.

La chaleur, le froid, la compression, les dissolvants, sont souvent employés pour modifier l'état d'agrégation des corps.

C'est par la compression ou le froid, le plus souvent par ces deux moyens réunis, qu'on est parvenu à liquéfier la plupart des gaz. On peut même solidifier un gaz qui est devenu liquide sous une forte pression : dans ce but on diminue la pression à laquelle ce gaz est soumis; une partie reprend l'état gazeux en enlevant une grande quantité de chaleur latente à l'autre partie qui se solidifie, lorsque l'abaissement de la température est suffisant.

Cohésion, affinité. — La force qui réunit les molécules d'un même corps, simple ou composé, a reçu le nom de *cohésion*. La cohésion est très grande dans les corps solides, faible dans les liquides, et nulle dans les corps gazeux; les molécules d'un même gaz tendent au contraire à s'éloigner les unes des autres.

La chaleur tend toujours à détruire la cohésion ; aussi détermine-t-elle souvent la fusion et même la volatilisation des corps solides.

On donne le nom d'*affinité* à la force qui réunit les molécules de plusieurs corps simples pour constituer la molécule d'un corps composé. Ainsi l'oxygène et le mercure sont unis en vertu de leur affinité mutuelle dans la molécule d'oxyde de mercure.

C'est aussi l'*affinité* qui détermine l'union de deux corps composés pour former une combinaison plus complexe : l'acide azotique, par exemple, a de l'*affinité* pour la potasse et s'unit avec elle pour former le composé appelé *nitre* ou *azotate de potasse*.

Toutes les causes qui tendent à détruire la cohésion, telles que la chaleur, la dissolution dans un liquide, tendent généralement à augmenter l'affinité; aussi un grand nombre de corps ne peuvent-ils s'unir que sous l'influence de la chaleur ou des dissolvants. Toutefois la chaleur détruit un grand nombre de composés; elle peut même, selon son intensité, séparer les corps qu'elle a d'abord réunis.

Combinaison, mélange. — La *combinaison chimique* est caractérisée par une modification profonde des corps qui se combinent, par le changement de leur odeur, de leur couleur, de leur saveur, etc. ; enfin par l'homogénéité complète de la masse produite par la combinaison. Elle est ordinairement accompagnée d'un changement de température, d'une émission de

lumière ou d'électricité. Ainsi, lorsqu'on chauffe un mélange de cuivre et de soufre, la chaleur déterminant aussitôt l'affinité du soufre pour le cuivre, on observe un vif dégagement de chaleur et de lumière ; il se forme un corps noir homogène, le *sulfure de cuivre*, qui diffère essentiellement et du soufre et du cuivre. Dans ce cas une combinaison chimique s'est opérée.

Dans le *mélange*, au contraire, les corps n'éprouvent pas de modification sensible, point de changement de température, point de dégagement de lumière. Si le mélange est formé de matières solides, on y distingue des particules différentes au moyen de la loupe ou même à l'œil nu ; et à l'aide de procédés mécaniques, tels que l'agitation dans un liquide et la décantation rapide du liquide, ou par l'emploi de certains dissolvants, on peut toujours opérer entre les différents corps une séparation qui sert à caractériser le *mélange*.

NOMENCLATURE.

NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Le nombre des corps simples connus jusqu'à présent est de *soixante-deux*.

Les noms de plusieurs des corps simples ont été tirés de quelqu'une de leurs propriétés essentielles. Le mot *chlore*, par exemple, rappelle la couleur verdâtre de ce gaz ; le mot *brôme*, l'odeur fétide de ce corps.

On divise les corps simples en deux classes : *Métalloïdes* et *Métaux*.

Cette distinction n'est pas rigoureuse. Ainsi l'arsenic pourrait être placé indifféremment parmi les métaux ou parmi les métalloïdes, et certains métaux, tels que l'antimoine ou l'or, présentent de l'analogie avec les métalloïdes. Nous adopterons cependant cette division, parce qu'elle a pour elle l'assentiment d'un grand nombre de chimistes, et qu'elle offre d'ailleurs un secours utile pour l'étude des corps simples.

Les métaux se distinguent des métalloïdes par la propriété essentielle de former des bases en s'unissant à l'oxygène ; tandis que les métalloïdes, en se combinant avec ce gaz, ne produisent jamais que des composés neutres ou acides. On ne connaît aucune *base salifiable* qui résulte de la combinaison d'un métalloïde avec l'oxygène.

Liste des métalloïdes et des métaux par ordre alphabétique.

MÉTALLOÏDES.

Arsenic.	Carbone.	Iode.	Silicium.
Azote.	Chlore.	Oxygène.	Soufre.
Bore.	Fluor.	Phosphore.	Tellure.
Brôme.	Hydrogène.	Sélénium.	

MÉTAUX.

Aluminium.	Erbium.	Nickel.	Strontium.
Antimoine.	Étain.	Niobium.	Tantale.
Argent.	Fer.	Or.	Terbium.
Baryum.	Glucinium.	Osmium.	Thorium.
Bismuth.	Ilménium.	Palladium.	Titane.
Cadmium.	Iridium.	Pélopium.	Tungstène.
Calcium.	Lanthane.	Platine.	Uranium.
Cérium.	Lithium.	Plomb.	Vanadium.
Chrôme.	Magnésium.	Potassium.	Yttrium.
Cobalt.	Manganèse.	Rhodium.	Zinc.
Cuivre.	Mercure.	Ruthénium.	Zirconium.
Didyme.	Molybdène.	Sodium.	

NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

Le principe de la nomenclature chimique que l'on doit à Guyton de Morveau, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy, consiste à désigner les corps composés par des noms indiquant leur composition, et quelquefois même leurs propriétés.

Les principaux corps composés sont : les *acides*, les *oxydes*, les *sels* et les *corps binaires dont l'oxygène n'est pas un des éléments.*

ACIDES.

On donne le nom d'*acides* aux corps qui ont la propriété de rougir la teinture de tournesol et de se combiner avec les bases pour former les sels.

On peut distinguer deux groupes principaux parmi les acides : les *oxacides* et les *hydracides.*

Oxacides.

Les *oxacides* sont produits par la combinaison d'un corps simple, métalloïde ou métal, avec l'oxygène ; leurs noms sont fixés d'après les règles suivantes.

Lorsqu'un corps simple se combine avec l'oxygène en une seule proportion pour former un oxacide, le nom de cet acide se forme du nom français, latin ou grec, qui désigne le corps simple, suivi de la terminaison *ique.*

Exemple : L'oxacide formé par la combinaison du *silicium* avec l'*oxygène* se nomme *acide silicique.*

Quand un corps simple se combine avec l'oxygène en deux proportions pour former deux acides, celui qui contient le moins d'oxygène prend la terminaison *eux*, et le plus oxygéné conserve la terminaison *ique.*

EXEMPLE : Les deux acides formés par la combinaison de l'*arsenic* avec l'*oxygène* sont appelés *acide arsénieux*, *acide arsénique*.

Lorsqu'enfin un corps simple se combine en quatre proportions avec l'oxygène, on place la préposition *hypo* avant le nom de chacun des deux acides terminés en *eux* ou en *ique*. Cette préposition indique toujours une quantité d'oxygène plus faible que celle qui est contenue dans l'acide terminé en *eux* ou en *ique* dont le nom n'est pas précédé de cette même préposition *hypo*.

EXEMPLE : Les acides formés de *chlore* et d'*oxygène* ont reçu les noms suivants :

Acide hypochloreux ;

Acide chloreux ;

Acide hypochlorique ;

Acide chlorique.

Dans ces composés, la proportion d'oxygène va en augmentant de l'acide hypochloreux à l'acide chlorique.

Il existe un acide plus oxygéné que l'acide chlorique ; on le distingue de celui-ci, et l'on indique en même temps qu'il contient plus d'oxygène que l'acide chlorique pour la même quantité de chlore, en faisant précéder le mot *chlorique* d'une des prépositions *per* ou *hyper*. On le nomme *acide perchlorique* ou *acide hyperchlorique*.

Cette règle a été appliquée à d'autres acides, tels que l'*acide permanganique*.

Hydracides.

On donne le nom d'*hydracides* à des composés binaires acides qui sont formés par la combinaison de l'hydrogène avec un métalloïde.

Les noms de ces composés se forment du nom du corps simple, qui est quelquefois appelé *radical*, suivi de la terminaison *hydrique*.

Ainsi les hydracides produits par l'union de l'*hydrogène* avec le *chlore*, le *brôme*, l'*iode*, sont nommés *acides chlorhydrique*, *bromhydrique*, *iodhydrique*.

Il est à remarquer que l'hydrogène ne forme jamais qu'un seul hydracide avec le même radical.

OXYDES.

On donne le nom d'*oxydes* aux composés binaires oxygénés qui n'exercent aucune action sur la teinture bleue de tournesol.

Les oxydes sont divisés en deux séries.

La première comprend les oxydes qui n'ont pas la propriété de se combiner avec les acides pour former des sels ; on les nomme *oxydes indifférents*.

Dans la seconde série, se trouvent les oxydes qui peuvent s'unir aux acides pour constituer des sels ; on leur donne souvent le nom de *bases salifiables*.

Lorsqu'un corps simple ne forme qu'un oxyde en se combinant avec l'oxygène, on désigne ce composé en énonçant le nom collectif *oxyde*, qu'on fait suivre du nom du corps simple précédé de la préposition *de:* ainsi la combinaison du *cadmium* avec l'*oxygène* se nomme *oxyde de cadmium*.

Si le corps simple peut s'unir en plusieurs proportions avec l'oxygène, on désigne les composés qui résultent de cette combinaison en faisant précéder le nom collectif *oxyde* des mots *prot*, *sesqui*, *deut* ou *bi*, *per*, etc., qui expriment des quantités d'oxygène progressivement croissantes.

Exemples : Protoxyde de manganèse, de fer, de cuivre, d'étain.

Sesqui-oxyde de manganèse, de fer, de chrôme.

Bi-oxyde de manganèse, de cuivre, de mercure.

Protoxyde d'azote, deutoxyde d'azote.

On donne souvent le nom de *peroxyde* à celui des oxydes qui contient le plus d'oxygène et qui conserve encore les caractères génériques des oxydes. On dit : peroxyde de fer, peroxyde de manganèse.

Les derniers degrés d'oxydation d'un métal forment presque toujours de véritables acides. Tels sont les acides manganique et permanganique, les acides ferrique, antimonique, stannique, chromique, etc.

SELS.

Lorsqu'on fait agir un acide sur une base, on voit ordinairement les propriétés de l'acide et de la base se neutraliser réciproquement : ainsi, l'acide qui d'abord rougissait la teinture de tournesol perd cette propriété à mesure qu'on le mélange avec la base ; dans ce cas, l'acide et la base se combinent pour former *un sel*.

Un sel est donc la combinaison d'un acide et d'une base.

Pour nommer un sel on doit avoir égard :

1° A la nature de l'acide ; 2° à la nature de la base ; 3° aux proportions suivant lesquelles l'acide et la base sont combinés.

Tout acide dont la terminaison est en *ique* formera des sels dont la terminaison sera en *ate*.

Tout acide dont la terminaison est en *eux* formera des sels dont la terminaison sera en *ite*.

Les nouveaux noms terminés en *ate* ou en *ite* seront suivis de la préposition *de* et du nom de l'oxyde qui entre dans le sel.

Exemples : L'acide sulfurique et le protoxyde de fer donneront le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide sulfureux et le protoxyde de fer donneront le sulfite de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfurique et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfate de protoxyde de fer.

L'acide hyposulfureux et le protoxyde de fer donneront l'hyposulfite de protoxyde de fer.

Il arrive souvent que, pour abréger les noms des sels, on supprime le mot oxyde : ainsi, le sel formé par la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb est appelé *sulfate de plomb*.

Les corps acides et les corps alcalins peuvent se *neutraliser* plus ou moins exactement et perdre plus ou moins complétement leur action sur les réactifs colorés.

Lorsque le sel est aussi rapproché que possible de l'état neutre, son nom est formé d'après les règles précédentes ; mais si la proportion de l'acide est plus grande que dans les sels neutres, on donne à ce sel le nom de *sel acide*. C'est ainsi que l'on nomme *sulfate acide de potasse*, la combinaison d'acide sulfurique et de potasse qui rougit la teinture de tournesol.

Si la base est en excès, le nom générique est précédé de la préposition *sous*. Ainsi on dit : *sous-acétate de plomb*, *sous-azotate de bismuth ;* les sous-sels sont aussi appelés *sels basiques*. Souvent même, dans la nomenclature des sels acides ou des sels basiques, on indique par le nom du sel les rapports suivant lesquels l'acide et la base se trouvent combinés : ainsi, la quantité de l'acide étant supposée égale à 1 dans le sel neutre, pour nommer un sel acide on emploiera les mots *sesqui*, *bi*, *tri*, *quadri*, suivant que les quantités d'acide seront représentées par 1 1/2, 2, 3, 4, etc.

On dira donc un *sesquisulfate*, un *bisulfate*, un *trisulfate*, etc.

On suivra une règle analogue pour nommer les *sous-sels ;* on joindra au nom du sel les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*, etc., suivant que les proportions de base relativement à celles qui entrent dans le sel neutre seront 1 1/2, 2, 3, etc. Ainsi on dira : *acétate de plomb tribasique*.

COMPOSÉS BINAIRES DONT L'OXYGÈNE N'EST PAS UN DES ÉLÉMENTS.

Lorsqu'un métalloïde se combine avec un métal pour former un composé qui n'est ni acide ni basique, on désigne la combinaison en donnant au métalloïde la terminaison *ure* qu'on fait suivre du nom du métal : ainsi les combinaisons du *soufre*, du *chlore* avec le *fer* seront nommées *sulfure de fer*, *chlorure de fer*.

Cette nomenclature s'applique aussi aux composés binaires qui résultent de la réaction d'un hydracide sur un oxyde ; dans ce cas, le radical de l'hydracide prend la terminaison *ure*. Ainsi l'*acide chlorhydrique*, en réagissant sur l'*oxyde de fer*, produit du *chlorure de fer*. L'*acide sulfhydrique* avec l'*oxyde de mercure* forme du *sulfure de mercure*.

Si le métalloïde se combine avec le métal en plusieurs proportions, on fait précéder le nom générique des prépositions *proto*, *sesqui*, *deuto*, ou *bi*, *trito* ou *tri*, *quadri*, *penta*, etc., *per*. Ainsi, pour nommer les différentes combinaisons du *potassium* avec le *soufre*, qui pour 1 équivalent de métal contiennent 1, 1 1/2, 2, 3, 4, 5, équivalents de soufre, on dira : *proto-*

sulfure, sesquisulfure, bisulfure, trisulfure, quadrisulfure, pentasulfure de potassium.

Certaines bases, comme l'ammoniaque, se combinent intégralement avec les hydracides pour former de véritables sels. Dans ce cas, le sel prend la terminaison *ate :* ainsi, la combinaison de l'*acide chlorhydrique* avec l'*ammoniaque* se nomme *chlorhydrate d'ammoniaque.*

Quand deux métalloïdes se combinent entre eux, le nom du corps qui résulte de la combinaison se compose des noms des deux corps simples, et l'on donne indifféremment à l'un ou à l'autre des métalloïdes la terminaison *ure*.

Toutefois, lorsque le soufre, le chlore, le brôme, l'iode, entrent dans la combinaison, c'est le nom de ces métalloïdes qui se termine en *ure*. Exemple : *sulfure d'arsenic*, *chlorure de phosphore*, etc.; on ne dit pas : *arséniure de soufre*, *phosphure de chlore.*

On donne souvent aux combinaisons gazeuses que l'hydrogène forme avec plusieurs métalloïdes des noms qui font exception aux règles précédentes. Ainsi on dit : *hydrogène sulfuré*, *phosphoré*, *arsénié*, *carboné*, au lieu de : *acide sulfhydrique*, *phosphure*, *arséniure*, *carbure d'hydrogène.*

Certains sulfures ont la propriété de s'unir à d'autres sulfures pour produire des combinaisons qui peuvent être comparées aux sels. Le *sulfure de carbone* et le *persulfure d'arsenic*, par exemple, se combinent avec le *sulfure de potassium;* les composés qui se forment dans ce cas portent le nom générique de *sulfosels.* Les sulfures qui jouent le rôle d'acides sont appelés *sulfacides;* ceux qui jouent le rôle de bases portent le nom de *sulfobases.* Le sulfure de carbone et le persulfure d'arsenic, par exemple, sont des sulfacides, et on les appelle souvent *acide sulfocarbonique*, *acide sulfarsénique.* Ces noms terminés en *ique* présentent l'inconvénient de faire croire que ces sulfures contiennent de l'oxygène. Les combinaisons formées par ces sulfures avec le sulfure de potassium sont appelées *sulfocarbonate de potasse*, *sulfarséniate de potasse.* Il serait plus exact de dire : *sulfocarbonate de sulfure de potassium*, *sulfarséniate de sulfure de potassium.*

Les chlorures, les bromures, les iodures, se combinent entre eux et forment des corps que l'on peut assimiler aux sels; l'un des composés binaires joue le rôle d'acide et l'autre le rôle de base. Ainsi, le chlorure d'or, se combinant avec le chlorure de potassium, produit un composé analogue à un sel, que l'on nomme *chloro-aurate de potasse.* On devrait dire *chloro-aurate de chlorure de potassium*, ou, pour abréger, *chloro-aurate de potassium.*

ALLIAGES.

On donne le nom d'*alliages* aux combinaisons des métaux entre eux.

Les alliages dont le mercure fait partie ont reçu le nom d'*amalgames.* Ainsi l'alliage de mercure et d'argent s'appelle *amalgame d'argent.*

Les principes de la nomenclature dite *guytonienne*, du nom de Guyton de Morveau qui en fut le principal fondateur, deviennent insuffisants pour la dénomination des composés qui contiennent plus de quatre éléments et pour celle des corps organiques. On conçoit, du reste, la difficulté d'établir une nomenclature absolument complète pour une science qui, telle que la chimie, fait chaque jour de nouveaux progrès.

Toutefois, la nomenclature guytonienne a rendu à la science des services incontestables par cet ingénieux système de dénomination qui indique, à l'aide de la seule désinence des noms, la composition des différents corps.

Elle suffit, du reste, pour représenter les principaux groupes de la chimie inorganique; car on peut établir en principe général que la plupart des combinaisons ne sont produites que par deux, trois ou quatre éléments, et que celles qui en renferment un plus grand nombre sont très rares.

Ainsi, la classe des combinaisons à deux éléments, que l'on appelle *composés binaires*, est fort nombreuse; elle comprend : l'eau, la plupart des acides, les oxydes, les sulfures, les chlorures, un grand nombre de substances organiques telles que des huiles essentielles, des carbures d'hydrogène, etc.

La classe des combinaisons à trois éléments, qui comprend les *composés ternaires*, est plus nombreuse que celle des composés binaires; elle renferme presque tous les sels, des minéraux très divers, des matières organiques en grand nombre, telles que les sucres, les gommes, les alcools, les éthers, le ligneux, l'amidon, les acides tartrique, citrique, etc.

La classe des combinaisons à quatre éléments, qui comprend les *composés quaternaires*, est déjà moins nombreuse que les deux autres; on y trouve des sels, des minéraux, des matières azotées d'origine végétale ou animale, telles que la quinine, la morphine, la fibrine, la gélatine, etc.

La classe des combinaisons à cinq éléments est moins nombreuse que la précédente; elle comprend quelques matières d'origine végétale ou animale.

Enfin, les combinaisons à six éléments sont fort rares; et l'on ne cite guère de composés qui en contiennent au delà de sept ou huit. La nature semble se refuser à former des combinaisons plus compliquées. Lorsqu'on cherche par des réactions chimiques à réunir dans un composé plus de six ou sept éléments, on obtient, au lieu d'une combinaison homogène, plusieurs combinaisons distinctes entre elles par leur composition et leurs propriétés.

Certaines matières organiques ou inorganiques semblent, il est vrai, contenir un nombre d'éléments supérieur à celui que nous avons indiqué; mais, en les examinant avec soin, on reconnaît qu'elles ne présentent en réalité que des mélanges de plusieurs espèces chimiques différentes, et aucune des propriétés qui caractérisent une véritable combinaison.

Nomenclature allemande.

Un certain nombre de chimistes, et surtout les chimistes allemands, font usage de la nomenclature française avec plusieurs modifications introduites par Berzelius.

Les désinences *eux, ique*, sont appliquées aux oxydes et autres composés binaires, pour indiquer les différents degrés de combinaisons. Ainsi on dit : *oxyde ferreux, oxyde ferrique* (protoxyde de fer, peroxyde de fer); *chlorure stanneux, chlorure stannique* (protochlorure d'étain, perchlorure d'étain), etc. Cette nomenclature présente les mêmes inconvénients que celle des acides, quand il y a plus de deux combinaisons à nommer. On a recours alors à des prépositions ou à des noms de nombre : *suroxyde niccolique* (peroxyde de nickel); *carbure dihydrique* (hydrogène bicarboné), *carbure tétrahydrique* (hydrogène protocarboné), etc.

Quand un métalloïde qui se comporte en général comme un corps électro-négatif se combine avec un élément moins électro-négatif que lui, pour produire un composé correspondant à un acide oxygéné, on donne au composé la terminaison *ide* au lieu de *ure*. Ainsi on dit : *fluoride silicique* (fluorure de silicium), parce que ce composé correspond à l'acide silicique; *sulfide stannique* (bisulfure d'étain), parce que la composition de ce sulfure est analogue à celle de l'acide stannique; *chloride hydrique* (acide chlorhydrique); *sulfide hydrique* (acide sulfhydrique), etc.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

On donne le nom d'*équivalents chimiques* aux nombres qui représentent les quantités pondérales des différents corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons.

NOTATION CHIMIQUE.

Berzelius a eu le premier l'idée d'indiquer le nombre des équivalents des différents corps qui entrent dans les composés chimiques par des formules où chaque corps simple est représenté par un symbole : ainsi l'oxygène est représenté par O, le carbone par C, le chlore par Cl, le plomb par Pb, etc.

Lorsqu'un composé est formé par l'union de deux corps simples, et qu'il ne contient que 1 équivalent de chacun d'eux, sa formule se compose des deux symboles des corps simples qui le constituent : le protoxyde

de fer, par exemple, aura pour formule FeO; l'eau (protoxyde d'hydrogène) sera représentée par HO.

Si un corps simple entre pour plusieurs équivalents dans un composé, on indique le nombre de ces équivalents par un chiffre placé à la droite et en haut du symbole à la manière des exposants algébriques : ainsi la formule de l'acide sulfurique SO^3 indique que cet acide est formé de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène ; la formule Fe^2O^3 indique que le sesqui-oxyde de fer est formé de 2 équivalents de fer et de 3 équivalents d'oxygène.

Un chiffre placé à gauche multiplie tous les équivalents placés à sa droite jusqu'au signe +, qui sert à réunir les formules des différents corps qu'on suppose mis en présence. Ainsi $2SO^3$ représente 2 équivalents d'acide sulfurique; $2SO^3 + KO$ indique 2 équivalents d'acide sulfurique, et un seul équivalent de potasse.

Quand il s'agit de représenter la combinaison de deux corps binaires, d'un acide avec une base, par exemple, on sépare la formule de l'acide de celle de la base par une virgule : ainsi le sulfate de potasse qui résulte de la combinaison de l'acide sulfurique SO^3 avec la potasse KO aura pour formule KO,SO^3; le bisulfate de potasse sera représenté par $KO,2SO^3$. La formule SO^3,HO indique la combinaison de 1 équivalent d'acide sulfurique avec 1 équivalent d'eau.

Pour représenter 2 ou plusieurs équivalents d'un sel, on enferme quelquefois la formule du sel entre deux parenthèses, et un chiffre placé à la gauche de la parenthèse, ou à sa droite, comme un exposant algébrique, multiplie la formule du sel. Ainsi $2(KO,SO^3)$ ou $(KO,SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de sulfate neutre de potasse; $2(KO,2SO^3)$ ou $(KO,2SO^3)^2$ représentent 2 équivalents de bisulfate de potasse.

Lorsqu'on veut indiquer par une formule que des corps sont mis en présence, ou qu'ils résultent d'une réaction, on sépare les formules de ces corps par le signe +.

Les formules suivantes : $Cu + S$; ... $SO^3 + KO$; ... $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3$; ... $Zn + SO^3,HO$, indiquent que l'on a mis en présence : 1° un équivalent de cuivre et un équivalent de soufre; 2° un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent de potasse; 3° un équivalent de sulfate de potasse et un équivalent de sulfate d'alumine; 4° un équivalent de zinc et un équivalent d'acide sulfurique hydraté.

Les produits d'une réaction sont séparés par le signe = des corps que l'on a mis en présence, et l'on forme ainsi une *équation chimique*. Exemples :

Le soufre, en se combinant avec le cuivre, donne du sulfure de cuivre : $Cu + S = CuS$.

L'acide sulfurique, en se combinant avec la potasse, donne du sulfate de potasse : $SO^3 + KO = KO,SO^3$.

Le sulfate de potasse, en se combinant avec le sulfate d'alumine, forme de l'alun : $KO,SO^3 + Al^2O^3,3SO^3 = (KO,SO^3),(Al^2O^3,3SO^3)$.

Le zinc Zn, en présence de l'acide sulfurique hydraté SO^3,HO, donne de l'hydrogène H et du sulfate de zinc ZnO,SO^3; on représentera cette réaction par l'équation chimique suivante : $Zn + SO^3,HO = H + ZnO,SO^3$.

Pour évaluer les quantités pondérales des corps représentées par les formules chimiques, ou celles qui interviennent dans les réactions, il n'est pas absolument nécessaire de connaître la théorie des équivalents; il suffit de remplacer le symbole de chaque corps simple par le nombre qui lui correspond dans la table des équivalents. Quand on représente la décomposition de l'oxyde de mercure par la chaleur au moyen de l'équation suivante : $HgO = Hg + O$, on indique que 1350 parties d'oxyde de mercure donnent en se décomposant 1250 parties de mercure et 100 parties d'oxygène : en effet, on trouve dans la table des équivalents : $Hg = 1250$ et $O = 100$.

La formule $KO,ClO^5 = O^6 + KCl$, représentant la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur, indique que : 1532p.,50 de chlorate de potasse donnent en se décomposant 600 parties d'oxygène et 932p.,50 de chlorure de potassium. En se reportant à la table des équivalents, on trouve en effet que :

$$KO,ClO^5 = \left\{ \begin{array}{l} 489,30 = K \\ 100,00 = O \\ 443,20 = Cl \\ 500,00 = O^5 \end{array} \right. \quad \overline{1532,50}$$

et que :

$$O^6 = 600 \text{ et } KCl = \left\{ \begin{array}{l} 489,30 = K \\ 443,20 = Cl \end{array} \right. \quad \overline{932,50}$$

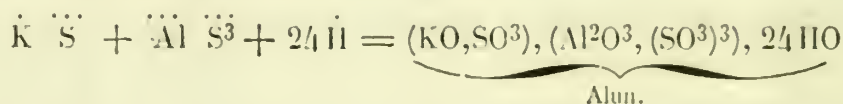
Le système de notation qui vient d'être exposé est celui que nous emploierons exclusivement dans cet ouvrage. Un certain nombre de chimistes font usage d'une notation un peu différente, qui est celle de Berzelius, et que nous allons faire connaître.

Si 2 équivalents d'un corps simple entrent dans une combinaison, on les représente par le symbole de ce corps sur lequel on place une barre. Ainsi $\overline{Fe}$ représente un double équivalent de fer.

Dans une combinaison oxygénée, le nombre des équivalents d'oxygène est marqué par un nombre égal de points que l'on place au-dessus du symbole du corps combiné avec l'oxygène. Ainsi les formules : $\dddot{S}$, $\dddot{\overline{Fe}}$, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{S}}$,... correspondent à nos formules : SO^3, Fe^2O^3, S^2O^5....

Dans les combinaisons sulfurées, les équivalents de soufre sont représentés par des virgules. Ainsi le sulfure de potassium KS et le sulfure de carbone CS^2 s'écriront $\dot{K}$ et $\ddot{C}$; et la combinaison de ces deux sulfures KS,CS^2 sera représentée de cette manière : $\dot{K}\ddot{C}$.

On voit qu'il sera toujours très facile de passer d'un système de notation à l'autre. En voici un dernier exemple :



$$\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{Al}\,\dddot{S}^3 + 24\dot{H} = \underbrace{(KO,SO^3),(Al^2O^3,(SO^3)^3),24HO}_{\text{Alun.}}$$

Plusieurs chimistes écrivent à droite et en bas, ou à gauche et en haut du symbole qui représente l'équivalent d'un corps, le nombre qui multiplie cet équivalent. Ainsi les notations C^2, C_2, ^2C, représentent 2 équivalents de carbone.

THÉORIE DES ÉQUIVALENTS (1).

La découverte des équivalents, qui a eu tant d'influence sur les progrès de la chimie, est moderne. Les anciens chimistes, s'appuyant sur des expériences et des analyses inexactes, pensaient que les corps se combinaient entre eux en toutes proportions.

On conçoit que l'idée de *rapports simples* et de *proportions multiples* n'ait pu se répandre dans la science qu'à une époque où les méthodes analytiques avaient atteint déjà un certain degré de perfection.

La théorie des équivalents a été établie par les travaux successifs de Wenzel, Richter, Bergmann, Dalton, Wollaston, Berzelius, Gay-Lussac, etc.

L'exposé des divers travaux de ces chimistes fera connaître les principes de la théorie des équivalents.

LOI DE WENZEL.

Vers le milieu du XVIIe siècle, à une époque où l'on n'avait encore que de vagues notions sur la nature des corps, Glauber reconnut que l'acide sulfurique se substitue aux acides contenus dans le nitre et le sel marin, et que l'ammoniaque est déplacée de ses combinaisons salines par les alcalis fixes. Il fut ainsi conduit à se faire des idées plus exactes que ses devanciers sur la composition des sels, bien que la composition des acides et des bases lui fût inconnue.

Glauber s'occupa aussi des doubles décompositions, et constata que

(1) Il peut se faire que certains points de la théorie des équivalents exposée dans ce chapitre ne soient pas bien saisis dès à présent par quelques uns de nos lecteurs. Nous les engageons à ne pas se laisser rebuter par certaines difficultés de détails qui s'aplaniront d'elles-mêmes à mesure que les formules trouveront leur application dans le cours de l'ouvrage.

deux sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement. Ce fait paraît avoir servi à Wenzel de point de départ pour ses travaux sur les *nombres proportionnels* ou *équivalents chimiques*.

Dans un ouvrage qu'il publia en 1777 sous le titre de *Théorie des affinités*, Wenzel établit la capacité de saturation relative des bases et des acides, et donna l'explication exacte de la conservation de la neutralité dans la double décomposition des sels. La loi qui porte le nom de ce célèbre chimiste est fondée sur les observations suivantes.

Pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique constante et représentée par 500, et former ainsi des sels neutres aux réactifs colorés, on trouve qu'il faut employer des quantités de base exprimées par les nombres suivants :

350 de chaux;
258 de magnésie;
387 de soude;
589 de potasse;
958 de baryte;
1394 d'oxyde de plomb, etc.

D'un autre côté, en déterminant les poids des divers acides qui peuvent saturer la quantité de chaux indiquée dans le tableau ci-dessus, c'est-à-dire 350, on trouve :

675 d'acide azotique;
400 d'acide sulfureux;
500 d'acide sulfurique;
900 d'acide hyposulfurique;
275 d'acide carbonique;
943 d'acide chlorique;
1143 d'acide perchlorique, etc.

L'expérience prouve, en outre, que les quantités d'acide du second tableau neutralisent exactement les quantités de base que contient le premier.

Telle est l'observation par laquelle Wenzel est arrivé à démontrer qu'en neutralisant deux poids égaux d'une base par deux acides différents, et qu'en recommençant la même expérience avec les mêmes acides sur une autre base, les quantités d'acide employées dans les deux cas sont entre elles dans le même rapport.

Ainsi, supposons que deux acides étant représentés par A et B, il ait fallu 2 grammes de A pour saturer une quantité de base représentée par M, et 6 grammes de B pour saturer la même proportion de cette même base; s'il faut 4 grammes de A pour saturer un certain poids N d'une autre base, on peut affirmer, en s'appuyant sur la loi de Wenzel et

sans recourir à l'expérience, qu'il faudra 12 grammes de B pour saturer la même proportion de base N, parce que le rapport de 4 à 12 est le même que celui de 2 à 6.

La loi de Wenzel peut donc être énoncée de la manière suivante :

Si P P′ P″ P‴ *représentent les poids d'une série de bases pouvant neutraliser un poids* Q *d'un certain acide; si* Q′ Q″ Q‴ *représentent les poids d'une série d'acides neutralisant un poids de base* P, *ces quantités d'acides* Q′ Q″ Q‴ *neutraliseront également les quantités de base* P′ P″ P‴, etc.

On appréciera la justesse de l'expression *équivalents* appliquée aux quantités de bases et d'acides pouvant se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines, puisque, d'un côté, 350 parties de chaux équivalent à 258 parties de magnésie et à 958 parties de baryte, etc.; et, de l'autre, 500 parties d'acide sulfurique équivalent à 675 parties d'acide azotique, à 275 parties d'acide carbonique, à 943 parties d'acide chlorique : c'est-à-dire que, dans une combinaison saline, et sans changer la neutralité du sel, 350 parties de chaux peuvent être remplacées par 258 parties de magnésie, 958 de baryte, comme aussi 500 parties d'acide sulfurique peuvent être remplacées par 675 parties d'acide azotique, 275 parties d'acide carbonique.

On peut maintenant s'expliquer pourquoi les sels conservent leur neutralité après s'être décomposés mutuellement; cela tient évidemment à ce que les quantités d'acides propres à neutraliser le même poids d'une base neutralisent également le même poids de toute autre base.

Quand on verse du sulfate de soude dans de l'azotate de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, le baryte prend la quantité d'acide sulfurique qui lui était nécessaire pour former un sel neutre, et la liqueur ne contient cependant ni acide azotique libre, ni soude libre, parce que *les quantités d'acides azotique et sulfurique qui neutralisent le même poids de baryte saturent aussi le même poids de soude.*

En exprimant par des nombres la composition de l'azotate de baryte et du sulfate de soude, on saisit mieux encore tout ce que la loi de Wenzel a de simple et en même temps d'important dans son application :

675 d'acide azotique + 958 de baryte = 1633 d'azotate de baryte;
500 d'acide sulfuriq. + 387 de soude = 887 de sulfate de soude.

Puisque 675 et 500 représentent les quantités d'acides azotique et sulfurique qui peuvent former des sels neutres avec 958 de baryte, et que 500 d'acide sulfurique neutralisent 387 de soude, 675 parties d'acide azotique neutraliseront nécessairement la même quantité de soude, c'est-à-dire 387. Ainsi s'explique la neutralité des deux nouveaux sels qui se forment par la réaction de l'azotate de baryte sur le sulfate de soude.

LOI DE RICHTER.

Vers 1792, Richter, chimiste de Berlin, confirma la *théorie des équivalents* établie par Wenzel, en examinant la précipitation des métaux les uns par les autres de leurs dissolutions salines.

Richter reconnut que dans cette précipitation les sels conservent leur neutralité, et que le métal plongé dans la dissolution se substitue simplement au métal contenu dans le sel.

Il résulte de ces observations de Richter que, pour les sels *d'un même genre*, c'est-à-dire pour tous les sels formés par un même acide, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Dans une certaine quantité de sulfate d'argent, si l'on désigne par 100 le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde d'argent, l'expérience prouve que le poids du sel est représenté par 1949 et celui de l'acide par 500 :

$$\underbrace{500}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{100}_{\text{Oxygène.}} + \underbrace{1349}_{\text{Argent.}} = \underbrace{1949}_{\text{Sulfate d'argent.}}$$

Si l'on plonge une lame de cuivre décapée dans une dissolution de ce sel, tout l'argent s'en précipite à l'état métallique, tandis qu'une certaine quantité de cuivre entre en dissolution, sous la forme de sulfate de cuivre.

On reconnaît qu'il ne se dégage pas de gaz dans cette décomposition, qu'il ne reste pas d'acide sulfurique libre, et qu'il ne se précipite que de l'argent métallique.

On peut donc poser l'équation suivante :

$$\underbrace{\overbrace{500}^{\text{Acide sulfurique.}} + \overbrace{100}^{\text{Oxygène.}} + \overbrace{1349}^{\text{Argent.}}}_{\text{Sulfate d'argent.}} + \overbrace{396}^{\text{Cuivre.}} = \overbrace{1349}^{\text{Argent.}} + \overbrace{500 + 100 + 396}^{\text{Sulfate de cuivre.}}$$

On voit que dans le sulfate d'argent soumis à l'expérience et dans le sulfate de cuivre formé, le rapport de l'oxygène de l'oxyde à la quantité d'acide est resté le même.

Ce rapport est celui de 100 à 500.

Dans la réaction précédente, 1349 parties d'argent ont été remplacées par 396 de cuivre ; c'est un nombre qu'on peut déterminer en pesant la lame de cuivre avant et après l'expérience, retranchant du second résultat le poids de l'argent, qui est connu, et soustrayant cette différence du premier résultat. Il s'est formé :

$$500 + 100 + 396 = 996 \text{ de sulfate de cuivre.}$$

Lorsqu'on introduit dans le sulfate de cuivre du cadmium, ce métal

précipite le cuivre et produit du sulfate de cadmium. Il se fait encore, dans ce cas, une simple substitution d'un métal à un autre; l'acide sulfurique ne devient pas libre; il ne se dégage pas d'oxygène; le sulfate de cadmium qui s'est formé peut donc être représenté par $500+100+\text{Cd}$. On constate dans ce nouveau sel le même rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids total de l'acide. L'expérience nous apprenant que le poids du cadmium qui remplace le cuivre est 697, on peut représenter le nouveau sel par

$$500 + 100 + 697 = 1297 \text{ de sulfate de cadmium.}$$

Enfin, le sulfate de cadmium lui-même peut être décomposé par le zinc. Cette décomposition est aussi simple que les précédentes; le cadmium se dépose, et il se forme du sulfate de zinc. Le seul élément séparé du sel étant le cadmium, on peut établir l'égalité suivante :

$$\underbrace{500 + 100 + \overbrace{697}^{\text{Cadmium.}}}_{\text{Sulfate de cadmium.}} + \overbrace{406}^{\text{Zinc.}} = \overbrace{697}^{\text{Cadmium.}} + \underbrace{500 + 100 + 406}_{\text{Sulfate de zinc.}}$$

Dans le sulfate de zinc, le rapport de 100 à 500 entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide se trouve donc vérifié de nouveau.

Les quantités pondérales des différents métaux qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines représentent précisément les équivalents de ces métaux. Ainsi, les équivalents de l'argent, du cuivre, du cadmium, du zinc seront les nombres 1349, 396, 697, 406.

On a vu que, dans les sulfates, il existe un rapport constant entre l'oxygène de l'oxyde et le poids de l'acide ; cette loi s'étend aux autres genres de sels.

Ainsi, l'azotate d'argent pourra être décomposé par le cuivre comme le sulfate d'argent; l'azotate de cuivre sera décomposé par le cadmium et l'azotate de cadmium le sera par le zinc. On constate dans ces différents azotates un rapport constant entre l'oxygène de la base et la quantité d'acide azotique, et ce rapport est celui de 100 à 675.

La loi de Richter s'étend à tous les genres de sels et peut être formulée ainsi :

Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base.

Le tableau suivant donne quelques uns de ces rapports, M étant l'équivalent d'un métal quelconque :

$$500 + 100 + M = \text{un sulfate neutre ;}$$
$$675 + 100 + M = \text{un azotate neutre ;}$$
$$275 + 100 + M = \text{un carbonate neutre ;}$$
$$450 + 100 + M = \text{un oxalate neutre ;}$$

$943 + 100 + M =$ un chlorate neutre;
$1143 + 100 + M =$ un perchlorate neutre;
$2086 + 100 + M =$ un iodate neutre.

Si tous les métaux pouvaient se précipiter successivement de leurs dissolutions salines, les quantités de ces métaux qui se remplaceraient mutuellement feraient connaître leurs équivalents. Mais ces substitutions n'ayant lieu que pour un certain nombre de métaux, nous aurons à indiquer plus loin les méthodes qui servent à fixer les équivalents de ceux des métaux qui ne se précipitent pas de leurs dissolutions salines.

OBSERVATIONS DE BERGMANN RELATIVE AUX ÉQUIVALENTS.

Bergmann s'occupa, ainsi que Richter et Wenzel, de la précipitation des métaux les uns par les autres et des phénomènes relatifs à la conservation de la neutralité des sels après leur décomposition mutuelle; mais ses analyses, manquant parfois d'exactitude, ne lui permirent pas de poser la loi que l'on doit à Wenzel.

Les travaux de Bergmann n'en ont pas moins une importance réelle au point de vue de la statique et de l'analyse chimiques. C'est lui qui le premier a eu l'idée de déterminer le poids d'un corps en le faisant entrer dans une combinaison dont le poids est d'une évaluation facile et la composition connue.

Ainsi, d'après les observations de Bergmann, il a été permis d'apprécier la proportion d'acide sulfurique qui entre dans un composé en combinant cet acide avec la baryte et en déterminant le poids de sulfate de baryte formé.

LOI DE BERZELIUS.

Richter établissait pour les sels d'un même genre un rapport constant entre l'acide et l'oxygène de la base, en se fondant sur ce que, dans la substitution d'un métal à un autre, la neutralité du sel n'est pas altérée.

La loi ne s'appuyait pas sur l'analyse des acides et des bases qui entrent dans les sels.

Berzelius, dans le cours de ses longues recherches, se proposant de dresser la table des équivalents de tous les corps simples, détermina le rapport qui existe dans les sels, entre l'oxygène des bases et l'oxygène des acides. Il soumit toutes les bases et tous les acides à une série d'analyses pour évaluer les quantités d'oxygène que ces composés contiennent, et découvrit la loi suivante, qui porte le nom de cet illustre chimiste :

Dans les oxysels, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.

Dans les sulfates, le rapport de l'oxygène de la base à l'oxygène de l'acide est	1 : 3
Dans les azotates, il est	1 : 5
Dans les carbonates	1 : 2
Dans les oxalates	1 : 3
Dans les chlorates	1 : 5
Dans les perchlorates	1 : 7
Dans les iodates	1 : 5
Dans les periodates	1 : 7
Dans les bromates	1 : 5
Dans les acétates	1 : 3
Dans les azotites	1 : 3

LOI DE DALTON.

Vers l'année 1807, Dalton, chimiste anglais, publia un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau système de philosophie chimique*, dans lequel il exposa une théorie complète des proportions chimiques.

Il établit dans cet ouvrage la loi des *proportions multiples* qui peut être formulée ainsi :

Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, si l'un d'eux est considéré sous le même poids dans les divers composés, les quantités pondérales de l'autre sont entre elles en rapport simple.

En représentant le premier corps par A et le second par B, les autres composés formés par les deux mêmes corps seront exprimés par $A + 2B$, $A + 3B$, $A + 4B$, etc.

EXPÉRIENCES DE WOLLASTON.

La théorie de Dalton fut bientôt confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais, Wollaston, qui analysa très exactement les différentes combinaisons que l'acide oxalique forme avec la potasse.

Wollaston démontra que, dans ces sels, les quantités d'acide qui s'unissent à une quantité constante de potasse, sont rigoureusement entre elles comme les nombres 1, 2, 4.

Il prouva également que, dans les deux combinaisons que l'acide sulfurique forme avec la potasse, les quantités d'acide sont entre elles comme les nombres 1 et 2.

La loi des proportions multiples s'étend à toutes les classes de combinaisons ; les oxydes, les sulfures, les chlorures, etc., offrent de nombreuses vérifications des règles posées par Dalton.

LOI DE GAY-LUSSAC.

Gay-Lussac a démontré que les gaz se combinent toujours de telle sorte que leurs volumes se trouvent en rapport simple ; et que si le produit

de la combinaison est gazeux ou volatil, il existe aussi un rapport simple entre son volume, à l'état gazeux, et celui qu'occupaient les gaz avant leur combinaison.

Il est évident que les volumes qu'on veut comparer doivent toujours être ramenés par le calcul aux mêmes conditions de température et de pression.

Nous donnons ici quelques applications de la loi de Gay-Lussac :

2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène = 4 vol. de bi-oxyde d'azote ;
2 vol. d'azote et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypo-azotique ;
2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de vapeur aqueuse ;
6 vol. d'hydrogène et 2 vol. d'azote = 4 vol. d'ammoniaque ;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de chlore = 4 vol. d'acide chlorhydrique ;
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. vap. d'iode = 4 vol. d'acide iodhydrique ;
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène = 2 vol. d'acide hypochloreux ;
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypochlorique.

Les gaz en s'unissant ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que la somme de leurs volumes.

Des rapports aussi simples que ceux indiqués dans le tableau ci-dessus s'observent dans le plus grand nombre des cas où les gaz et les vapeurs se combinent ; toutefois, la loi de Gay-Lussac présente quelques exceptions qui, du reste, sont en petit nombre, et ne diminuent en rien son importance dans les applications qu'on en peut faire à la détermination des équivalents chimiques.

LOI DE DULONG ET PETIT.

On appelle *chaleur spécifique* d'un corps la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité de poids de ce corps.

On prend pour unité de chaleur, la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température d'une quantité d'eau représentée par l'unité de poids.

Si, par exemple, on trouve dans la table qui donne les chaleurs spécifiques des différents corps, que la chaleur spécifique du mercure est 1/30, cela veut dire que pour élever d'un degré la température d'un kilogramme de mercure, il faut trente fois moins de chaleur que pour élever d'un degré la température d'un kilogramme d'eau.

L'expérience a démontré que les différents corps possèdent des chaleurs spécifiques différentes ; mais Dulong et Petit ont prouvé qu'il faut employer la même quantité de chaleur pour élever d'un degré des quantités des différents corps qui sont proportionnelles à leurs poids atomiques (1).

(1) Les poids atomiques qui sont admis par plusieurs chimistes se confondent le plus souvent avec les poids des équivalents, et la loi de Dulong et Petit est alors

Si, par exemple, on prend 200 de soufre (poids atomique du soufre) et 1294 de plomb (poids atomique du plomb), on trouve que, pour élever d'un degré la température du poids 200 de soufre, il faut :

$$200 \times \underbrace{0,2025}_{\text{chaleur spécifique du soufre.}} = 40,5 \text{ unités de chaleur.}$$

Et pour élever d'un degré la température du poids 1294 de plomb, il faut :

$$1294 \times \underbrace{0,0314}_{\text{chaleur spécifique du plomb.}} = 40,6 \text{ unités de chaleur.}$$

Dulong et Petit ont donc été conduits à établir la loi suivante :

Le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant ; la chaleur spécifique des atomes des corps simples est donc la même pour tous.

Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique n'est pas rigoureusement le même pour tous les corps simples, il varie pour quelques uns de 38 à 42, c'est-à-dire de quantités beaucoup plus grandes que celles qui peuvent être dues à des erreurs d'observation ; mais comme les poids atomiques des substances simples qui présentent ces variations diffèrent de 200 à 1400, il paraît certain, ainsi que l'a fait observer M. Regnault, que la loi de Dulong et Petit doit être adoptée, sinon comme absolue, au moins comme très rapprochée de la vérité.

Les relations qui existent entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques des corps composés sont soumises à des lois qui ont été découvertes par M. Regnault.

Ces lois peuvent s'exprimer ainsi :

1° *La chaleur spécifique des alliages, à une distance un peu grande de leur point de fusion, est exactement la moyenne des chaleurs spécifiques des métaux qui les composent.*

2° *Dans tous les corps composés, de même composition atomique et de constitution chimique semblable, les chaleurs spécifiques sont en raison inverse des poids atomiques.*

Si les lois qui précèdent ne sont pas toujours rigoureuses, cela tient à différentes circonstances qui ont été signalées surtout par M. Regnault,

applicable aux équivalents. Quelquefois cependant les poids atomiques sont des multiples ou des sous-multiples des équivalents : ainsi, les poids atomiques de l'hydrogène, du chlore, du brôme, de l'iode, du fluor, de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, sont la moitié des poids que nous avons adoptés pour représenter les équivalents de ces mêmes corps.

Pour ces cas particuliers, quoique la loi de Dulong et Petit ne soit plus applicable aux équivalents, il existe encore un rapport très simple entre la chaleur spécifique des atomes et celle des équivalents.

dans un travail important dont nous reproduirons ici la partie relative aux causes qui tendent à faire varier la chaleur spécifique d'un même corps.

« La capacité calorifique des corps se compose de leur chaleur spécifique proprement dite, et de la chaleur que ces corps absorbent à l'état » de chaleur latente, en augmentant de volume. Le résultat donné par » l'expérience est donc un résultat complexe, dans lequel, heureusement, » la chaleur spécifique proprement dite domine assez pour que la loi élémentaire ne soit pas complétement voilée.

» Dans nos expériences, nous déterminons les capacités caloriques de » tous les corps entre les mêmes limites de température ; ces limites occupent nécessairement des positions très diverses sur l'échelle thermométrique de chaque substance. Il est probable que, pour avoir des nombres tout à fait comparables pour les chaleurs spécifiques de deux » corps, il faudrait prendre ces chaleurs spécifiques à des points très différents de l'échelle du thermomètre à mercure ; par exemple, les prendre » pour les températures auxquelles ces corps présentent la plus grande » analogie dans leurs propriétés physiques et chimiques, l'isomorphisme » le plus complet.

» Nous voyons en effet souvent un corps composé, doué d'un isomorphisme chimique parfait à une certaine température avec un certain » corps, présenter à une autre température un isomorphisme tout aussi » parfait avec un troisième.

» Ainsi, pour ne citer qu'un exemple bien connu, le sulfate de manganèse cristallise à une température inférieure à 6° avec 7 équivalents d'eau » dans une forme identique avec le sulfate de fer cristallisé à la température ordinaire ; à tel point qu'un cristal de sulfate de fer continue à se » développer d'une manière régulière, si on le maintient plongé dans une » dissolution saturée de sulfate de manganèse au-dessous de 6°. La dissolution de ce même sulfate de manganèse donne des cristaux avec » 5 atomes d'eau, et d'une forme tout à fait incompatible avec la première, » quand elle est maintenue à une température comprise entre 7 et 20°.

» Dans cette nouvelle forme, le sulfate de manganèse est isomorphe » avec le sulfate de cuivre cristallisé à la température ordinaire.

» Enfin, entre 20 et 30° le sulfate de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau. Sa forme cristalline, différente des deux premières, est » maintenant identique avec celle du sulfate de fer cristallisé à 80°.

» Les isomorphismes chimiques d'un même corps peuvent donc changer » complétement avec la température. Cette circonstance doit nécessairement exercer une influence sensible sur les variations des chaleurs » spécifiques, la loi précédente paraissant s'appliquer d'autant plus rigoureusement à deux substances, que leur isomorphisme est plus parfait.

» Les corps qui se ramollissent entre les limites de température pour

» lesquelles on détermine leur chaleur spécifique renferment, outre leur » chaleur spécifique et leur chaleur latente de dilatation, une portion » notable de leur chaleur de fusion ou de désagrégation.

» Cette fusion lente et progressive des corps qui passent par l'état de » mollesse, rend très incertaine la détermination de chaleur latente qui » est propre au changement d'état.

» Certains corps, pincipalement des oxydes, prennent dans la nature, » ou par une forte calcination, un grand état d'agrégation qui correspond » toujours à une diminution notable dans leur chaleur spécifique. La » nature chimique des corps subit ainsi souvent une altération complète. » Le corps dont les propriétés basiques ou acides étaient très prononcées » avant le changement d'état devient quelquefois complétement indifféLa » rent. Il n'est pas étonnant qu'un changement aussi complet dans les » propriétés physiques et chimiques en amène un tellement grand dans » la chaleur spécifique du corps, que celui-ci sorte de la classe dans » laquelle il devait se trouver naturellement par sa formule. »

La chaleur spécifique des corps étant souvent utile à connaître, nous donnerons ici un tableau des chaleurs spécifiques d'un grand nombre de corps simples et composés.

Tableau des chaleurs spécifiques d'après M. Regnault.

Fer	0,11379
Zinc	0,09555
Cuivre	0,09515
Argent	0,05701
Arsenic	0,08140
Plomb	0,03140
Potassium	0,16956
Bismuth	0,03084
Antimoine	0,05077
Étain des Indes	0,05623
Étain anglais	8,05695
Nickel	0,10863
Cobalt	0,10696
Platine laminé	0,03243
Platine en mousse	0,03293
Palladium	0,05927
Or	0,03244
Brôme	0,08432
Soufre	0,20259
Acier Haussmann	0,11848
Fine-métal	0,12728
Fonte blanche de Bourg	0,12983
Charbon	0,24111
Noir animal	0,26085
Charbon de bois	0,24150
Coke du cannel-coal	0,20307
Coke de la houille	0,20085
Charbon de l'anthracite du pays de Galles	0,20172
Charbon de l'anthracite de Philadelphie	0,20100
Graphite naturel	0,20187
Graphite des hauts fourneaux	0,49702
Graphite des cornues du gaz	0,20360
Diamant	0,14687
Manganèse très carburé	0,14411
Mercure	0,03332
Alliage 1 éq. de plomb et 1 éq. d'étain	0,04073
Alliage 1 éq. de plomb et 2 éq. étain	0,04506
Alliage 1 éq. de plomb, 1 éq. antimoine	0,03880
Alliage 1 éq. bismuth, 1 éq. étain	0,04000

Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain	0,04504
Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine	0,04621
Alliage 1 éq. bismuth, 2 éq. étain, 1 éq. antimoine, 2 éq. zinc	0,05657
Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 1 éq. bismuth	0,04476
Alliage 1 éq. plomb, 2 éq. étain, 2 éq. bismuth	0,06082
Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. étain	0,07294
Alliage 1 éq. mercure, 2 éq. étain	0,06591
Alliage 1 éq. mercure, 1 éq. plomb	0,03827
Protoxyde de plomb en poudre	0,05118
Protoxyde de plomb fondu	0,05089
Protoxyde de manganèse	0,15701
Oxyde de cuivre	0,14201
Oxyde de nickel	0,16234
Magnésie	0,24394
Oxyde de zinc	0,12480
Peroxyde de fer (fer oligiste)	0,16695
Colcothar peu calciné	0,17569
Colcothar calciné une seconde fois	0,17167
Colcothar fortement calciné	0,16921
Colcothar fortement calciné une seconde fois	0,16707
Acide arsénieux	0,12786
Oxyde de chrôme	0,17960
Oxyde de bismuth	0,06053
Oxyde d'antimoine	0,09009
Alumine (corindon)	0,19762
Saphir	0,21732
Acide stannique	0,09326
Acide titanique artificiel	0,17164
Acide titanique (rutile)	0,17032
Acide antimonieux	0,09535
Acide tungstique	0,07983
Acide molybdique	0,13240
Acide silicique	0,19132
Acide borique	0,23743
Oxyde de fer magnétique	1,16780
Protosulfure de fer	8,13570
Sulfure de nickel	0,12813
Sulfure de cobalt	0,12512
Sulfure de zinc	0,12303
Sulfure de plomb	0,05086
Sulfure de mercure	0,05117
Protosulfure d'étain	0,08365
Sulfure d'antimoine	0,08403
Sulfure de bismuth	0,06002
Bisulfure de fer	0,13009
Bisulfure d'étain	0,11932
Sulfure de cuivre	0,12118
Sulfure d'argent	0,07460
Pyrite magnétique	0,16023
Chlorure de sodium	0,21401
Chlorure de potassium	0,17295
Protochlorure de mercure	0,05205
Protochlorure de cuivre	1,13827
Chlorure d'argent	0,09109
Chlorure de baryum	0,08957
Chlorure de strontium	0,11990
Chlorure de calcium	0,16420
Chlorure de magnésium	0,19460
Chlorure de plomb	0,06641
Deutochlorure de mercure	0,06889
Chlorure de zinc	0,13618
Protochlorure d'étain	0,10161
Chlorure de manganèse	0,14255
Bichlorure d'étain	0,14759
Fluorure de calcium	0,21492
Azotate de potasse	0,23875
Azotate de soude	0,27821
Azotate d'argent	0,14352
Azotate de baryte	0,15228
Chlorate de potasse	0,20956
Phosphate de potasse	0,19102
Phosphate de soude	0,22833
Phosphate de plomb	0,08208
Phosphate de plomb	0,07982
Arséniate de potasse	0,15631
Arséniate de plomb	0,07280
Sulfate de potasse	0,19010
Sulfate de soude	0,23115
Sulfate de baryte	0,11285
Sulfate de strontiane	0,14279
Sulfate de plomb	0,08723
Sulfate de chaux	0,19656
Sulfate de magnésie	0,22159

Chromate de potasse.	0,18500	Carbonate de chaux (spath d'Islande)	0,20858
Bichromate de potasse. . . .	0,18937	Aragonite.	0,20850
Borate de potasse	0,21975	Marbre saccharoïde gris. . .	0,20989
Borate de soude.	0,23823	Craie blanche	0,21485
Borate de plomb.	0,11409	Carbonate de baryte.	0,11038
Borate de potasse	0,20478	Carbonate de strontiane . . .	0,14483
Borate de soude.	0,25709	Carbonate de fer.	0,19345
Borate de plomb.	0,09046	Carbonate de plomb.	0,08596
Carbonate de potasse	0,21623	Dolomie.	0,21743
Carbonate de soude	0,27275		

A ces nombres nous en ajouterons d'autres qui peuvent être utiles dans les applications.

Chaux vive	0,2169	Laplace et Lavoisier.
Huile d'olive.	0,3096	
Acide sulfurique (densité 1,87).	0,3346	
Acide nitrique (densité 1,30)	0,6614	
Vinaigre.	0,920	Dalton.
Acide hydrochlorique	0,600	
Alcool (densité 0,81)	0,700	
Alcool (densité 0,793).	0,622	
Éther sulfurique (densité 0,76)	0,660	
Éther sulfurique (densité 0,715).	0,520	Despretz.
Essence de térébenthine (densité 0,872).	0,472	
Bois de pin	0,650	Mayer.
Bois de chêne	0,570	
Bois de poirier.	0,500	
Flint-glass.	0,190	Dalton.
Chlorure de sodium.	0,230	
Fer de 0 à 100	0,1098	Petit et Dulong.
Fer de 0 à 200	0,1150	
Fer de 0 à 300	0,1218	
Fer de 0 à 350	0,1255	
Glace et neige.	0,513	Desains.

LOI DE L'ISOMORPHISME.

On doit à M. Mitscherlich une loi qui est quelquefois d'un grand secours pour la détermination des équivalents : c'est la loi de l'*isomorphisme*.

Gay-Lussac avait reconnu que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque cristallisent ensemble sans que la forme de leurs cristaux soit altérée, et qu'en portant alternativement un cristal d'alun dans l'une et dans l'autre des dissolutions de ces deux sels, le cristal continue à grossir sans éprouver de modification dans sa forme.

Beudant publia dans le même temps plusieurs observations constatant des phénomènes du même ordre.

M. Mitscherlich examina plus tard la composition et la forme cristalline d'un grand nombre de corps, et établit la loi de l'*isomorphisme*, qui peut être formulée ainsi :

Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal, sans en modifier la forme fondamentale, bien que les angles éprouvent de légères altérations dans leurs valeurs.

Les composés isomorphes ont une composition chimique semblable, et sont en général formés du même nombre d'équivalents.

On comprendra maintenant comment la considération de l'isomorphisme est employée pour déterminer les équivalents de certains corps. Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer la formule de l'alumine, c'est-à-dire de trouver le nombre d'équivalents d'oxygène et d'aluminium contenu dans cet oxyde.

L'alumine est isomorphe avec le sesqui-oxyde de fer, dont la formule, déterminée par d'autres considérations, est Fe^2O^3. On doit donc considérer ces deux oxydes comme présentant une composition analogue, et regarder l'alumine comme formée de 2 équivalents de métal et 3 équivalents d'oxygène; aussi lui donne-t-on la formule Al^2O^3.

Il sera ensuite facile de déduire, par une simple proportion, l'équivalent de l'aluminium de l'analyse de l'alumine et de la formule précédente.

Dans l'alun ordinaire, qui est un sulfate double de potasse et d'alumine, on peut remplacer l'aluminium par du fer, du manganèse ou du chrôme, sans changer le rapport des éléments de ce sel ni sa forme cristalline, et l'on en conclut que la constitution des aluns de fer, de manganèse, de chrôme, est la même. Si donc on connaît la formule de l'un des oxydes qui forment de l'alun en s'unissant à l'acide sulfurique et au sulfate de potasse, on en peut conclure que les formules des trois autres oxydes sont semblables. Aussi tous les chimistes s'accordent-ils à considérer les quatre oxydes précédents comme formés de 2 équivalents de métal et de 3 équivalents d'oxygène. Ces formules étant une fois établies, les analyses des oxydes permettent de calculer les équivalents des métaux qu'ils contiennent.

Toutefois, les corps qui affectent la même forme n'ont pas toujours une constitution semblable, et il existe quelques substances de composition différente qui cristallisent de la même manière. Ainsi l'azotate de potasse, l'azotate de chaux, le carbonate de chaux, présentent les mêmes formes cristallines.

Enfin certains corps pouvant, comme le carbonate de chaux, l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine, etc., affecter deux ou plusieurs formes incompatibles, ce qui constitue le *dimorphisme*, on ne saurait nier que les

inductions relatives à la constitution des corps, tirées de leur forme cristalline, n'aient perdu une partie de leur importance.

DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS DES CORPS SIMPLES.

On a vu que l'on peut fixer les équivalents de certains corps simples, des métaux par exemple, en évaluant les quantités pondérales de ces corps qui peuvent se remplacer mutuellement dans les combinaisons salines sans altérer leur neutralité.

Il existe encore d'autres méthodes pour déterminer les équivalents des corps simples :

L'expérience a démontré que 100 parties d'oxygène forment des oxydes avec les quantités suivantes de différents métaux :

100	d'oxygène	+ 1349 d'argent	= l'oxyde d'argent ;
100	—	+ 250 de calcium	= la chaux ;
100	—	+ 158 magnésium	= la magnésie ;
100	—	+ 489 potassium	= la potasse ;
100	—	+ 858 baryum	= la baryte ;
100	—	+ 1294 plomb	= l'oxyde de plomb.

En cherchant la quantité de soufre nécessaire pour former un sulfure avec l'un de ces métaux, avec 1349 d'argent, par exemple, on voit qu'il en faut 200.

Ces 200 parties de soufre s'uniront également à :

250 de calcium	pour produire le sulfure		de calcium ;
158 de magnésium	—	—	de magnésium ;
489 de potassium	—	—	de potassium ;
858 de baryum	—	—	de baryum.

On en conclut que les quantités des divers métaux qui s'unissent à 100 parties d'oxygène sont les mêmes que celles qui se combinent avec 200 parties de soufre, pour produire des séries parallèles d'oxydes et de sulfures métalliques.

L'équivalent de l'oxygène étant 100, celui du soufre sera donc 200.

On déterminerait de la même manière les équivalents du chlore, du brôme, de l'iode :

1349 d'argent prennent 443 de chlore pour se changer en chlorure, 1000 de brôme et 1586 d'iode pour produire le bromure et l'iodure d'argent.

Ces mêmes quantités de chlore, de brôme, d'iode, se combinent également avec :

158 de magnésium ;
489 de potassium ;
858 de baryum ;
1294 de plomb;

Pour remplacer 100 d'oxygène, il faut donc 443 de chlore, 1000 de brôme, 1586 d'iode.

Ces quantités *s'équivalent* dans les combinaisons chimiques; elles représentent les *équivalents* de chlore, de brôme, d'iode.

On peut donc dire d'une manière générale que les équivalents des métalloïdes sont les quantités pondérales de ces corps qui peuvent remplacer 100 parties d'oxygène dans les combinaisons. Ce nombre 100 a été choisi arbitrairement pour représenter l'équivalent de l'oxygène; on s'en sert comme d'une unité à laquelle on rapporte les équivalents de tous les autres corps.

On déterminera les équivalents des métaux en appréciant par l'analyse les quantités pondérales des métaux qui se combinent avec 100 d'oxygène, 443 de chlore, 200 de soufre, etc., pour former des oxydes, des chlorures, des sulfures.

On peut donc obtenir, à l'aide de la méthode que nous venons d'indiquer, un certain nombre d'équivalents de corps simples, et former le tableau suivant :

NOMS.	SYMBOLE.	POIDS DE L'ÉQUIVALENT.
Oxygène.	O.	100
Soufre.	S.	200
Chlore.	Cl.	443
Brôme.	Br.	1000
Iode.	I.	1586
Argent.	Ag.	1349
Calcium.	Ca.	250
Potassium.	K.	489
Baryum.	Ba.	858
Plomb.	Pb.	1294

Si les corps simples ne se combinaient entre eux qu'en une seule proportion, ces combinaisons se feraient d'équivalents à équivalents, et il suffirait, pour déterminer les valeurs numériques des équivalents, d'apprécier les quantités pondérales des corps qui se remplacent mutuellement dans les divers composés.

Mais les corps s'unissant en plusieurs proportions, 1 équivalent d'un corps simple peut être remplacé dans une combinaison par 2 ou un plus grand nombre d'équivalents d'un autre corps simple. Ainsi, l'équivalent d'oxygène contenu dans la potasse KO sera remplacé par 1, 2, 3, 4, 5 équivalents de soufre pour former les différents sulfures de potassium.

On est convenu alors de prendre pour équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps qui s'unit à 1 équivalent, c'est-à-dire à 100 d'oxygène pour produire le premier degré d'oxydation. Si l'on se propose de déterminer l'équivalent d'un corps en partant d'un composé qui n'est pas un oxyde, on prend, pour équivalent du corps, la quantité

pondérale qui peut remplacer 100 d'oxygène pour former le premier degré de combinaison.

Ainsi, la quantité de soufre qui forme, avec le potassium, le premier sulfure de potassium étant 200, ce nombre exprime l'équivalent du soufre.

L'eau, étant le premier degré d'oxydation de l'hydrogène, est considérée comme formée de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 équivalent d'oxygène. Sa formule est HO.

100 parties d'eau contiennent 88,889 d'oxygène, et 11,111 d'hydrogène.

Cette composition donne l'équivalent de l'hydrogène, qui est représenté par le poids même de cet élément uni dans l'eau à 100 d'oxygène.

On pose donc la proportion suivante :

$$88,889 : 11,111 :: 100 : x.$$
$$x = 12,50.$$

12,50 est donc la quantité d'hydrogène qui s'unit à 100 d'oxygène pour produire l'eau, et représente l'équivalent de l'hydrogène.

L'oxyde de zinc contient 80,26 de ce métal, et 19,74 d'oxygène. On le considère comme formé d'un équivalent de chaque élément, et on lui donne la formule ZnO. L'équivalent du zinc se déduit donc de la proportion suivante :

$$19,74 : 80,26 :: 100 : x.$$
$$x = 406,5.$$

La détermination de l'équivalent d'un corps tirée de son premier degré de combinaison avec l'oxygène peut présenter certaines difficultés que nous allons indiquer.

Tel oxyde, considéré dans l'état actuel de la science comme le premier degré de combinaison d'un métal avec l'oxygène, deviendrait le second oxyde dans le cas où l'on découvrirait un oxyde moins oxygéné que celui qui a servi à la détermination de l'équivalent du métal.

Ainsi l'oxyde d'argent, qu'on obtient en dissolvant l'argent dans l'acide azotique et précipitant la dissolution par la potasse, a été longtemps considéré comme le premier degré d'oxydation de l'argent et a pu servir d'abord à la détermination de l'équivalent de ce métal.

Cet oxyde AgO est formé de 6,89 d'oxygène et de 93,11 d'argent, d'où l'on a déduit l'équivalent de l'argent par la proportion suivante :

$$6,90 : 93,10 :: 100 : x.$$
$$x = 1349.$$

Mais M. Wœhler a trouvé un nouveau degré d'oxydation de l'argent moins élevé que le précédent, et formé de 3,574 d'oxygène et de 96,426 d'argent.

Pour déduire l'équivalent de l'argent de son premier degré d'oxyda-

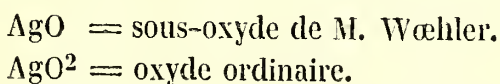
tion, il faudrait changer l'équivalent 1349, et, en se fondant sur l'analyse de l'oxyde de M. Wœhler, l'équivalent de l'argent serait donné par la proportion suivante :

$$3,574 : 96,426 :: 100 : x;$$
$$\text{d'où } x = 2698,26.$$

L'oxyde d'argent de M. Wœhler serait donc représenté par la formule AgO (Ag = 2698,26).

Il faudrait alors changer la formule donnée à l'oxyde d'argent ordinaire, et l'équivalent 1349 de l'argent qui en avait été déduit.

Cet équivalent deviendrait 1349 × 2 = 2698. Ce nombre exprime la quantité de métal qui s'unit à 200 d'oxygène pour produire l'oxyde ordinaire; les deux oxydes d'argent seraient donc représentés par les formules suivantes :


AgO = sous-oxyde de M. Wœhler.
AgO^2 = oxyde ordinaire.

Ainsi, en déduisant rigoureusement les équivalents des métaux des premiers degrés de combinaison de ces oxydes avec l'oxygène, on serait exposé à modifier ces équivalents, s'il arrivait que les découvertes ultérieures fissent connaître des oxydes moins oxygénés que ceux qui ont été considérés jusqu'alors comme des protoxydes.

De plus, on serait conduit à donner aux oxydes des formules qui ne représenteraient pas leurs *équivalents*, c'est-à-dire les quantités de ces oxydes qui entrent dans les combinaisons. Ainsi AgO^2 (l'argent étant représenté par 2698) exigerait pour sa saturation 500 × 2 d'acide sulfurique ou 675 × 2 d'acide azotique : on sait que les bases ordinaires se combinent seulement avec 500 d'acide sulfurique et 675 d'acide azotique pour former des sels neutres.

Ce que nous venons de dire pour l'argent est applicable à d'autres métaux : ainsi, les équivalents du plomb, du cuivre et du mercure ont été déduits du second degré de combinaison de ces métaux avec l'oxygène; on a représenté les protoxydes par les formules Pb^2O — Cu^2O — Hg^2O, et les deutoxydes par PbO — CuO — HgO.

Les protoxydes Ag^2O, Pb^2O, Cu^2O, Hg^2O, se dédoublant facilement en métaux et en deutoxydes, peuvent être regardés comme des sous-oxydes : les équivalents des métaux qu'ils contiennent ont donc été tirés du second degré d'oxydation.

Pour achever de démontrer que le premier degré de combinaison d'un corps avec l'oxygène ne peut pas servir, dans tous les cas, à déterminer l'équivalent de ce corps, nous prendrons un exemple dans lequel ce mode de détermination conduirait à un résultat inadmissible, puisqu'il tendrait à éloigner deux corps, le chlore et l'iode, qui se rapprochent par toutes les analogies chimiques.

Le premier degré de combinaison du chlore avec l'oxygène est l'acide hypochloreux ClO. Cet acide contient 18,408 d'oxygène et 81,592 de chlore ; on déduit de là l'équivalent du chlore par la proportion suivante :

$$\underbrace{18,408}_{\text{Oxygène.}} : \underbrace{81,592}_{\text{Chlore.}} :: \underbrace{100}_{\text{Équival. de l'oxygène.}} : x.$$

$$x = 443.$$

L'acide iodique, considéré comme le premier degré de combinaison de l'iode avec l'oxygène, se trouverait représenté par la formule IO.

L'analyse démontre que cet acide contient 23,969 d'oxygène et 76,031 d'iode.

On déduirait donc l'équivalent de l'iode de la proportion suivante :

$$23,969 : 76,031 :: 100 : x.$$
$$x = 317,20.$$

Le chlore et l'iode produisent, avec l'hydrogène, deux hydracides qui ont entre eux une grande analogie et que l'on doit représenter par des formules correspondantes.

L'acide chlorhydrique étant formé de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent de chlore = 443,20, et représenté par la formule HCl, on doit présumer que l'acide iodhydrique aura aussi pour formule HI.

Cependant l'analyse démontre que l'acide iodhydrique est formé de 12,50 d'hydrogène et de 1586,00 d'iode. Or, 1586,00 est un nombre cinq fois plus considérable que 317,20 représentant par hypothèse l'équivalent de l'iode.

L'acide iodhydrique aurait donc pour formule HI^5. Cette formule s'éloigne complétement de la formule HCl, qui représente l'acide chlorhydrique.

Dans cette hypothèse, les iodures seraient représentés par MI^5, tandis que les chlorures ont pour formule générale MCl.

Pour rétablir l'analogie qui doit exister entre les formules représentant des composés correspondant dans la série de l'iode et dans celle du chlore, il a suffi d'admettre que l'acide iodique, se rapprochant par toutes ses propriétés de l'acide chlorique et se produisant dans les mêmes circonstances, présente la même composition : l'acide chlorique étant représenté par la formule ClO^5, l'acide iodique sera IO^5.

L'équivalent de l'iode sera déduit alors de la proportion suivante :

$$23,969 : 76,031 :: 500 : x.$$
$$x = 1586.$$

On aurait pu aussi tirer l'équivalent de l'iode des analyses de l'acide iodhydrique et de l'iodure de potassium, en considérant comme équiva-

lent de l'iode la quantité de ce métalloïde qui se combine avec 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique ou avec 490 de potassium pour former l'iodure de potassium : on aurait également trouvé le nombre 1586.

En prenant pour équivalent de l'iode le nombre 1586, l'acide iodhydrique est représenté par HI ; la formule générale des iodures est MI. Ces composés correspondent à l'acide chlorhydrique HCl et aux chlorures MCl.

Ainsi, pour obtenir un équivalent de l'iode répondant aux analogies qui existent entre ce métalloïde et le chlore, il a fallu supposer que l'acide iodique correspondait à l'acide chlorique et formait le cinquième degré de combinaison de l'iode avec l'oxygène, représenté par la formule IO^5.

Cette hypothèse permettait de croire que l'on découvrirait bientôt des combinaisons d'iode et d'oxygène représentées par les formules IO—IO^2—IO^3—IO^4—IO^5—IO^7 complétant l'analogie qui doit exister entre les combinaisons oxygénées du chlore et celles de l'iode.

Cette prévision s'est déjà confirmée en partie : on connaît un acide hepta-iodique IO^7 et deux autres acides IO^3—IO^4 dont l'existence a été signalée par M. Millon.

Avant de déduire les équivalents de l'analyse des corps composés, on doit donc chercher à déterminer leur formule.

La formule d'un corps se fixe en général à l'aide des analogies chimiques ou de considérations déduites des lois de l'isomorphisme.

Le mode de détermination de l'équivalent de l'aluminium que nous choisirons pour exemple indique tout le parti que l'on peut tirer de l'isomorphisme.

Gay-Lussac, considérant l'alumine comme le premier degré de combinaison de l'aluminium avec l'oxygène, a donné d'abord à cette base la formule AlO ; il déduisait de cette formule l'équivalent de l'aluminium représenté par le nombre 113,95 :

$$\underbrace{46{,}74}_{\text{Quantité d'oxygène contenue dans 100 part. d'alumine.}} : \underbrace{53{,}26}_{\text{Quantité d'aluminium contenue dans 100 part. d'alumine.}} :: 100 : x.$$

$$x = 113{,}95.$$

Il fut ensuite prouvé que l'alumine est isomorphe avec l'oxyde de fer Fe^2O^3, composé dont la formule est établie par d'autres considérations ; d'après la loi de l'isomorphisme, on donna donc à l'alumine la formule Al^2O^3.

On dut changer alors l'équivalent de l'aluminium et le déduire de la proportion suivante :

$$46{,}74 : 53{,}26 :: 300 : x.$$
$$x = 341{,}85.$$

Le nombre 341,85 représentant 2 équivalents d'aluminium, l'équivalent de l'aluminium est 170,92.

Ce dernier équivalent a été définitivement adopté par les chimistes.

Le rapport que l'on observe dans les oxysels entre l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide peut servir aussi à déterminer la formule équivalente d'un composé.

Ainsi, le sesqui-oxyde de chrôme et l'acide chromique contiennent pour la même quantité de métal des quantités d'oxygène qui sont entre elles comme les nombres 1 et 2. Il semblerait qu'on pût en conclure que les formules de ces deux composés sont CrO et CrO^2 : mais dans les chromates la quantité d'oxygène de l'acide chromique est triple de celle de la base; on représente alors l'acide chromique par la formule CrO^3, l'oxyde de chrôme devient Cr^2O^3, et cette formule de l'oxyde de chrôme s'accorde avec celle qui est déduite de l'isomorphisme de cet oxyde avec le sesqui-oxyde de fer.

Avant de passer à la détermination numérique des équivalents des principaux corps simples, nous résumerons pour plus de clarté en quelques propositions séparées, les généralités qui viennent d'être exposées sur la théorie des équivalents.

I. Par les expériences de Wenzel, de Richter, de Dalton, de Wollaston et de Gay-Lussac, il a été démontré que les corps ne se combinent pas entre eux en toutes proportions, mais que les combinaisons chimiques ont lieu entre des masses constantes qui s'ajoutent les unes aux autres, dans des proportions toujours simples, et qui peuvent se remplacer mutuellement dans les divers composés. On a donné le nom d'*équivalents*, ou *nombres proportionnels*, aux quantités pondérales des différents corps qui se substituent les unes aux autres dans les combinaisons.

II. L'équivalent de l'oxygène ayant été arbitrairement représenté par le nombre 100, on appelle équivalent d'un corps la quantité pondérale de ce corps qui peut remplacer 100 d'oxygène dans les combinaisons.

III. L'équivalent d'un corps simple se déterminerait facilement si ce corps ne se combinait avec l'oxygène qu'en une seule proportion; il suffirait de faire l'analyse de cette combinaison et de fixer par une simple proportion la quantité du corps qui se combine avec 100 d'oxygène. Mais les corps simples forment généralement plusieurs composés oxygénés.

Les équivalents se déduisent alors le plus souvent du premier degré de combinaison avec l'oxygène ou de la combinaison qui présente le plus de fixité.

IV. La première combinaison d'un corps avec l'oxygène n'est pas toujours connue : ainsi pour l'aluminium, l'oxyde AlO n'a pas encore été obtenu; on ne connaît jusqu'à présent que Al^2O^3.

Il faut donc déterminer d'abord la formule des composés qui peuvent servir à fixer les équivalents.

On est guidé dans le choix de ces formules par la loi de l'isomorphisme et l'analogie existant entre certains corps simples qui doit se retrouver dans leurs combinaisons.

V. Les composés oxygénés ne servent pas seuls à fixer les équivalents. On comprend que les équivalents du chlore, de l'hydrogène, du soufre, etc., une fois déterminés, pourront servir à fixer ceux des autres corps.

En effet, la quantité de potassium qui se combine avec 1 équivalent de chlore pour former le chlorure de potassium, étant précisément celle qui s'unit à 100 d'oxygène pour produire l'oxyde de potassium (potasse), l'analyse du chlorure de potassium peut servir à fixer l'équivalent du potassium.

La détermination d'un équivalent au moyen d'un chlorure est souvent préférable à celle que donnerait l'analyse d'un oxyde, parce qu'un chlorure s'analyse plus exactement qu'un oxyde.

Ainsi, dans l'exemple qui vient d'être cité, on peut, au moyen de l'analyse du chlorure de potassium, déterminer la composition de la potasse beaucoup plus facilement qu'en opérant directement sur cette base pour en séparer les éléments ou en brûlant dans l'oxygène un poids connu de potassium.

La réaction de l'acide chlorhydrique HCl sur la potasse KO donne naissance à de l'eau et à du chlorure de potassium : $HCl + KO = HO + KCl$.

Il est donc évident que le chlorure de potassium correspond à l'oxyde de potassium ; en d'autres termes, que 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'oxygène : si donc on trouve que 490 parties de potassium s'unissent à 443 parties de chlore, on démontre par cela même que ces 490 parties de potassium s'unissent à 100 d'oxygène pour produire la potasse, car 443 parties de chlore sont l'équivalent de 100 d'oxygène.

Équivalent de l'hydrogène.

L'équivalent de l'hydrogène a été déduit par Berzelius et Dulong de deux séries d'expériences qui les ont conduits à des résultats presque identiques.

Berzelius et Dulong ont d'abord déterminé la composition de l'eau en partant de la densité des gaz qui la constituent.

La vapeur aqueuse est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène ; la densité du premier gaz fut prise égale à 0,0688 et celle du second à 1,1026 ; les poids de ces deux gaz qui constituent l'eau sont représentés par $0{,}0688 \times 2 = 0{,}1376$ et 1,1026 ; ces deux nombres sont

entre eux comme les équivalents de l'oxygène et de l'hydrogène. On aura donc ce dernier équivalent par la proportion suivante :

$$1,1026 : 0,1376 :: 100 : x.$$
$$x = 12,479.$$

Dans la seconde série d'expériences, la détermination de l'équivalent de l'hydrogène repose, non plus sur la comparaison des densités de l'oxygène et de l'hydrogène, mais sur la synthèse de l'eau.

Berzelius et Dulong chauffaient un poids connu d'oxyde de cuivre dans un courant d'hydrogène, et comparaient la perte d'oxygène qu'éprouvait cet oxyde avec la quantité d'eau formée : l'eau était recueillie sur du chlorure de calcium.

Il est résulté de ces expériences que l'eau est formée de 100 parties d'oxygène et de 12,48 d'hydrogène : Berzelius et Dulong ont donc considéré le nombre 12,48 comme représentant l'équivalent de l'hydrogène.

Dans le courant de l'année 1842, M. Dumas détermina de nouveau la composition de l'eau ; de nombreuses expériences l'ont conduit à considérer l'eau comme formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène.

Nous adopterons avec la plupart des chimistes le nombre 12,50 pour l'équivalent de l'hydrogène.

Équivalent de l'azote.

Les expériences récentes de MM. Dumas et Boussingault, celles de M. Regnault sur la densité de l'oxygène et celle de l'azote, ont établi pour l'équivalent de l'azote un nombre plus faible que celui qu'on admettait autrefois.

M. Svanberg, partant de l'analyse de l'azotate de plomb et de l'équivalent du plomb déterminé avec exactitude, a trouvé pour l'équivalent de l'azote le nombre 174,38.

M. Marignac, déterminant le poids de l'azotate d'argent produit par un poids connu de ce métal, a été conduit au nombre 175 pour l'équivalent de l'azote.

D'après M. Marignac, 100 parties d'argent produisent 157,454 d'azotate : en considérant l'équivalent de l'argent 1349,01 comme exactement établi par d'autres expériences, on arrive à l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

$$100 : 157,454 :: 1349,01 : x.$$
$$x = 2124,07.$$

On voit que 1 équivalent d'argent Ag pesant 1349,01, donne 1 équivalent d'azotate d'argent AgO, AzO^5 pesant 2124,07.

Si de ce nombre on retranche l'équivalent d'argent et les 6 équivalents d'oxygène, le reste 175,06 sera l'équivalent de l'azote.

On a aussi apprécié l'équivalent de l'azote en évaluant la quantité d'argent que précipite un poids connu de sel ammoniac.

L'équation $AzH^3, HCl + AgO, AzO^5 = AzH^3, AzO^5, HO + AgCl$ montre que 1 équivalent de sel ammoniac précipite 1 équivalent d'argent à l'état de chlorure.

En admettant que les équivalents du chlore 443,20, de l'hydrogène 12,50, et de l'argent 1349,01, sont déterminés avec exactitude, il suffit, pour calculer la valeur de Az, de savoir que 100 parties d'argent sont précipitées par 49,537 de chlorhydrate d'ammoniaque.

On a l'équation

$$100 : 49{,}537 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 668{,}26.$$

En retranchant de ce nombre, qui représente 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque, 4 équivalents d'hydrogène = 50, et 1 équivalent de chlore = 443,20 ; le reste 175,06 représente le nombre proportionnel de l'azote. (Pelouze.)

Dans d'autres expériences, M. Marignac cherchait le poids de chlorure de potassium qu'il fallait employer pour précipiter une quantité connue d'azotate d'argent. Il a constaté que 100 parties de chlorure de potassium précipitent 227,986 parties d'azotate d'argent. Il en a déduit pour l'équivalent de l'azote le nombre 175,370.

M. Th. Anderson s'est livré à quelques recherches sur l'équivalent de l'azote en décomposant l'azotate de plomb par la chaleur. Il a obtenu pour l'équivalent de l'azote, comme moyenne de plusieurs expériences, le nombre 174,4074.

Équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

On détermine les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent en évaluant :

1° Le poids du chlorure de potassium laissé par la calcination du chlorate ou du perchlorate de potasse ;

2° Le poids du chlorure de potassium nécessaire pour précipiter 100 parties d'argent ;

3° Le poids du chlorure d'argent produit par 100 parties de chlorure de potassium.

Le chlorate de potasse a pour formule KO,ClO^5, et le perchlorate KO,ClO^7.

En calcinant l'un ou l'autre de ces deux sels, on le dédouble en oxygène et en chlorure de potassium. Il est évident que le premier sel laisse dégager 6 et le second 8 équivalents d'oxygène, et qu'il se produit dans les deux cas 1 équivalent de chlorure de potassium KCl.

Le poids de l'équivalent du chlorure de potassium est donc la quantité même de ce composé qui est unie à 600 d'oxygène dans le chlorate de potasse, et à 800 dans le perchlorate. L'expérience prouve que cette quantité de chlorure de potassium est égale à 932,14. Donc KCl = 932,14.

On reconnaît en outre que 100 parties d'argent sont précipitées de leur dissolution dans l'acide azotique par 69,098 de chlorure de potassium, et que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent.

Ces diverses données permettent de déterminer les équivalents du chlore, du potassium et de l'argent.

Si 69,098 de chlorure de potassium précipitent 100 d'argent, 1 équivalent de ce sel, ou 932,14, en précipitera une quantité qui représentera l'équivalent même de l'argent ; on a donc

$$69{,}098 : 100 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1349{,}01.$$

On sait que 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,269 de chlorure d'argent ; ces deux chlorures étant représentés par des formules semblables, 1 équivalent du premier produira 1 équivalent du second ; on peut donc poser la proportion :

$$100 : 192{,}269 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1792{,}22.$$

AgCl ou 1792,22 a été produit par KCl ou 932,14.

En retranchant de 1792,22 l'équivalent de l'argent 1349,01, déterminé par l'expérience indiquée ci-dessus, il reste pour l'équivalent du chlore 443,21.

Les équivalents du chlore et du chlorure de potassium étant connus, on voit qu'il suffit de retrancher l'équivalent du chlore de l'équivalent du chlorure de potassium pour avoir l'équivalent du potassium. KCl — Cl = K, ou en poids 932,14 — 443,21 = 488,93.

Les nombres 1349,01, 443,21, 488,93, sont ceux que M. Marignac a déduits de ses nombreuses expériences.

Ces nombres diffèrent peu de ceux de Berzelius, qui avait trouvé pour l'argent le nombre 1351,61 ; pour le chlore, 442,65, et pour le potassium, 489,92.

M. Maumené a cherché à établir les équivalents du chlore et de l'argent en réduisant le chlorure d'argent fondu par l'hydrogène. Il a déterminé aussi l'équivalent de l'argent en analysant l'oxalate et l'acétate d'argent. Il a obtenu l'équivalent du potassium en convertissant le chlorure de potassium en chlorure d'argent. Ses travaux l'ont conduit à admettre les nombres 442,04, 1350,32 et 487,78 comme représentant les équivalents du chlore, de l'argent et du potassium.

M. Faget a opéré avec le chlorate de potasse, en tenant compte de la très petite quantité de chlore qui se dégage lorsqu'on soumet ce sel à l'action de la chaleur. Il adopte le nombre 443,75 pour l'équivalent du chlore, et 481,25 pour celui du potassium.

M. Laurent a converti un poids connu d'argent en chlorure d'argent en attaquant ce métal par l'eau régale. Il a obtenu pour l'équivalent du chlore le nombre 443,75.

Équivalents du brôme et de l'iode.

Les équivalents du brôme et de l'iode peuvent être obtenus par une méthode analogue à celle qu'on a employée pour déterminer l'équivalent du chlore.

100 parties de bromate de potasse donnant par la calcination 28,723 d'oxygène et 71,277 de bromure de potassium, on a

$$28,723 : 71,277 :: 600 : x.$$
$$x = 1488,92.$$

Donc KBr = 1488,92.

Connaissant la valeur de K, et la retranchant de KBr, on a pour reste l'équivalent du brôme (1488,92 — 488,93 = 999,99 ou presque exactement 1000).

L'équivalent de l'iode déduit de l'analyse de l'iodate de potasse est représenté par le nombre 1586,00.

Les premières recherches sur l'équivalent du brôme sont dues à MM. Balard et Liebig. Leur procédé consistait à précipiter de l'azotate d'argent par du bromure de potassium. En opérant de cette manière, M. Balard trouve pour l'équivalent du brôme 942,9, et M. Liebig 941.

En 1828, Berzelius détermina l'équivalent du brôme en préparant du bromhydrate d'ammoniaque aussi pur que possible, et le décomposant par l'azotate d'argent. Le bromure d'argent obtenu était lavé, pesé, puis converti en chlorure d'argent à l'aide d'un courant de chlore. Il obtint ainsi 978,306 pour l'équivalent du brôme.

Il détermina d'une manière tout à fait analogue l'équivalent de l'iode, et trouva pour sa valeur le nombre 1578,390.

Équivalent du fluor.

Berzelius a déterminé l'équivalent du fluor en décomposant par l'acide sulfurique un certain poids de fluorure de calcium : il a pesé le sulfate de chaux formé et a conclu de ce poids l'équivalent du fluorure de calcium, et, par suite, l'équivalent du fluor.

D'après les expériences de ce chimiste, 100 parties de fluorure de calcium artificiel ont donné 175 de sulfate de chaux.

Connaissant l'équivalent du soufre = 200 et celui du calcium = 250, l'équivalent du fluorure de calcium se déduit de la proportion suivante :

$$175 : 100 :: 850 : x.$$
$$x = 485,70.$$

L'équivalent du fluorure de calcium étant 485,70, l'équivalent du fluor est 485,70 — 250 = 235,70.

M. Louyet, ayant repris dans ces derniers temps les expériences de Berzelius, a trouvé que 100 parties de fluorure de calcium donnent 174,361 de sulfate de chaux : ce qui conduit à prendre pour l'équivalent du fluorure de calcium le nombre 487,50, et, par suite, pour l'équivalent du fluor le nombre 237,50. Les analyses de différents fluorures, naturels ou artificiels, ont également donné à M. Louyet pour l'équivalent du fluor le nombre $237{,}50 = 12{,}50 \times 19$.

Équivalent du soufre.

L'équivalent du soufre a été déduit de la quantité de sulfate de plomb que produit un poids connu de plomb.

100 parties de plomb dissoutes dans l'acide azotique et traitées par l'acide sulfurique donnent un résidu de sulfate de plomb qui, après avoir été calciné, pèse 146,35.

Ce sel a pour formule PbO,SO^3.

L'oxygène de l'oxyde de plomb est donc le tiers de celui de l'acide sulfurique. Dans 146,35 de sulfate de plomb, le plomb se trouve uni à 7,725 d'oxygène (voy. l'équivalent du plomb). Il y a donc $7{,}725 \times 3 = 23{,}175$ d'oxygène dans l'acide sulfurique que contiennent 146gr.,35 de sulfate de plomb. Le reste, 15,45, est du soufre.

En résumé, on a donc pour les poids des éléments qui entrent dans le sulfate de plomb produit par 100 parties de plomb :

100,000 de plomb . . . . 7,725 d'oxygène uni au plomb.	107,725 d'oxyde de plomb.
23,175 — uni au soufre. 15,450 de soufre.	38,625 d'acide sulfurique.
146,350 de sulfate de plomb.	

Connaissant la formule de l'acide sulfurique SO^3, et sachant que 38,625 d'acide sulfurique contiennent 23,175 d'oxygène, et 15,450 de soufre, on peut déduire l'équivalent du soufre de la proportion suivante :

$$23{,}175 : 15{,}450 :: 300 : x.$$
$$x = 200{,}00.$$

MM. Erdmann et Marchand ont déduit l'équivalent du soufre de l'analyse du cinabre pur et cristallisé (HgS) qu'ils ont trouvé composé de 86,211 de mercure et de 13,789 de soufre. En admettant 1250,6 pour l'équivalent du mercure, celui du soufre devient 200,02 :

$$86{,}211 : 13{,}789 :: \text{Hg ou } 1250{,}6 : x.$$
$$x = 200{,}02.$$

En s'appuyant sur la connaissance de l'équivalent de l'argent, Berzelius a pu déterminer l'équivalent du soufre en transformant un poids

connu de chlorure d'argent en sulfure d'argent. Le procédé qu'il a suivi consistait à soumettre, sous l'influence d'une température peu élevée, le chlorure d'argent à l'action de l'hydrogène sulfuré. Il a obtenu ainsi, pour l'équivalent du soufre, le nombre 200,75.

Équivalent du sélénium.

D'après les expériences de Berzelius, 100 parties de sélénium absorbent 179 parties de chlore sec; la masse ainsi obtenue traitée par l'eau est exactement transformée en acide chlorhydrique et en acide sélénieux. Par conséquent, la quantité d'oxygène uni à 100 de sélénium sera donnée par la proportion suivante :

$$443,21 : 100 :: 179 : x.$$
$$x = 40,38.$$

L'acide sélénique est isomorphe avec l'acide sulfurique; il contient, par conséquent, 3 équivalents d'oxygène pour 1 de sélénium. Dans l'acide sélénieux, 1 équivalent de sélénium est combiné avec 2 équivalents d'oxygène, et par suite l'équivalent du sélénium se déduira de la proportion suivante :

$$40,38 : 100 :: 200 : x.$$
$$x = 495,294.$$

Dans des expériences récentes, M. Sacc a déterminé l'équivalent du sélénium par différentes méthodes :

1° L'oxydation directe du sélénium par l'acide azotique;

2° La transformation de l'acide sélénieux en sélénium, au moyen du bisulfite d'ammoniaque;

3° L'analyse de quelques sélénites, et principalement du sélénite de baryte.

Il donne la préférence au nombre 490,93, moyenne des résultats déduits de l'analyse de l'acide sélénieux et du sélénite de baryte.

Équivalent du tellure.

Les expériences de Berzelius ont montré que le tellure forme deux acides dont les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 2 et 3, ainsi que cela a lieu pour le soufre et le sélénium. La capacité de saturation de ces acides est la même que celle des acides analogues du soufre et du sélénium. On est donc conduit à admettre que l'acide tellureux contient 1 équivalent de tellure et 2 équivalents d'oxygène; or, d'après deux expériences de Berzelius, $1^{gr},515$ de tellure oxydé par l'acide azotique ont donné $1^{gr},9365$ d'acide tellureux; $2^{gr},88125$ de tellure ont fourni $3^{gr},60$ d'acide tellureux. Le premier résultat donne pour l'équivalent du tellure 801,786, et le second 801,74; moyenne, 801,76.

Équivalents du phosphore, de l'arsenic, du sodium, du baryum et du strontium.

L'équivalent du chlore, étant une fois connu, sert à trouver les équivalents d'un grand nombre de corps avec lesquels le chlore forme des composés bien définis.

La détermination de ces équivalents peut être faite de deux manières : 1° en pesant le précipité de chlorure d'argent formé dans un excès d'azotate d'argent par un poids donné du chlorure soumis à l'analyse ; 2° en précipitant un poids connu du chlorure à analyser par un volume exactement mesuré d'une dissolution *titrée* d'azotate d'argent. (Voyez les essais d'argent).

On achève la précipitation avec une liqueur *décime* d'argent, c'est-à-dire avec une liqueur dont chaque centimètre cube contient, à l'état d'azotate, 1 milligramme d'argent.

Cette manière d'opérer est plus rapide et peut-être plus exacte que celle qui consiste à peser le chlorure d'argent.

Le protochlorure de phosphore $PhCl^3$, mis en contact avec une dissolution d'argent, donne du chlorure d'argent et de l'acide phosphoreux. Un équivalent de ce corps produit 3 équivalents de chlorure d'argent : $PhCl^3 + 3(AgO, AzO^5) + 3HO = 3AgCl + PhO^3, HO + 3(AzO^5, HO)$.

42,74 de protochlorure de phosphore précipitent 100 d'argent.

Établissons donc la proportion

$$100 : 42,74 :: 3\,Ag \text{ ou } 4047,03 : x.$$
$$x = 1729,70.$$

Ce nombre représente 1 équivalent de protochlorure de phosphore $PhCl^3$; pour avoir l'équivalent du phosphore, il suffit de retrancher 3 équivalents de chlore ou 1329,60 de 1729,70. Il reste 400,10 = Ph.

M. Jacquelain a déduit le nombre 372,875 de l'analyse du protochlorure de phosphore; cette analyse a été faite en décomposant le chlorure par l'eau, évaporant de manière à chasser l'acide chlorhydrique et dosant l'acide phosphorique à l'état de phosphate de plomb.

M. Schrœtter a déterminé récemment l'équivalent du phosphore en pesant la quantité d'acide phosphorique anhydre que produit un poids connu de phosphore amorphe brûlé dans un courant d'oxygène. Ses expériences l'ont conduit à adopter le nombre $387,5 = 12,50 \times 31$.

L'équivalent de l'arsenic a été déduit du chlorure $AsCl^3$ analysé par l'azotate d'argent. L'équivalent de l'arsenic est 937,50, moyenne de trois expériences. (Pelouze.)

100 parties d'argent sont précipitées par 54,141 de chlorure de sodium.

Connaissant les équivalents de l'argent et du chlore, nous trouvons celui du sodium par la proportion suivante :

$$100 : 54{,}141 :: 1349{,}01 : x.$$
$$x = 730{,}36.$$
$$\text{NaCl} - \text{Cl} = \text{Na, ou en poids } 730{,}36 - 443{,}20 = 287{,}16.$$

L'équivalent du sodium est donc 287,16.

On a trouvé par le même procédé, pour l'équivalent du baryum, le nombre 858,08, et pour l'équivalent du strontium, 548,02.

Presque tous les chlorures peuvent servir ainsi à la détermination du métalloïde ou du métal avec lequel le chlore est uni.

Équivalent du carbone.

L'équivalent du carbone a été calculé dans les premières tables de Berzelius en comparant les densités de l'oxygène et de l'acide carbonique.

MM. Arago et Biot avaient trouvé pour la densité de l'oxygène 1,10359, et 1,51961 pour celle de l'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien ; si l'on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,51961 la densité de l'oxygène 1,10359, le reste 0,41602 représente le poids du carbone uni à 1,10359 d'oxygène.

La formule de l'acide carbonique étant CO^2, on a la valeur de C en établissant la proportion

$$1{,}10359 : 0{,}41602 :: 200 : x.$$
$$x = 75{,}25.$$

Dans la seconde édition de sa *Théorie des proportions chimiques*, Berzelius changea le nombre 75,25 et y substitua 76,438, en partant comme la première fois des densités de l'oxygène et de l'acide carbonique, mais en représentant ces densités par des nombres qui différaient sensiblement de ceux donnés par MM. Biot et Arago.

Le nouveau nombre 76,438 fut admis jusqu'en 1840, époque à laquelle MM. Dumas et Stas démontrèrent que l'équivalent du carbone était représenté par un nombre trop élevé.

En brûlant dans l'oxygène un poids connu de carbone pur (graphite ou diamant) et pesant l'acide carbonique produit, ces deux chimistes déterminèrent d'une manière plus exacte qu'on ne l'avait fait avant eux la composition de l'acide carbonique.

Ils démontrèrent que cet acide est formé de 72,73 d'oxygène et de 27,27 de carbone, ou de 200 d'oxygène et de 75 de carbone.

Les travaux publiés depuis 1840 ont confirmé les résultats de MM. Dumas et Stas.

Équivalent du bore.

La composition de l'acide borique, qui sert de point de départ pour

calculer l'équivalent du bore, a été obtenue en déterminant expérimentalement l'augmentation de poids que subit 1 gramme de bore lorsqu'on le chauffe au contact de l'air, de manière à le transformer en acide borique. On a trouvé ainsi pour la composition de cet acide :

Oxygène. . .	68,78
Bore.	31,22
	100,00

Quant à la formule qu'il convient de donner à l'acide borique, il nous est difficile d'exposer ici les considérations qui ont servi à la fixer. On représente généralement l'acide borique par la formule BO^3; l'équivalent du bore s'obtient alors par la proportion

$$68,78 : 31,22 :: 300 : x;$$
$$\text{d'où } x = 136,15.$$

D'autres chimistes adoptent la formule BO^6; l'équivalent du bore est alors donné par la proportion

$$68,78 : 31,22 :: 600 : x;$$
$$\text{d'où } x = 272,30.$$

Équivalent du silicium.

Berzelius a déterminé directement la composition de la silice en brûlant du silicium dans de l'oxygène.

Il a trouvé que la silice contient 51,9 d'oxygène et 48,1 de silicium, ou 100 d'oxygène et 92,44 de silicium.

Si l'on considère la silice comme formée d'équivalents égaux de silicium et d'oxygène, l'équivalent du silicium est 92,44.

Quelques chimistes adoptent la formule SiO^2, l'équivalent du silicium est alors donné par la proportion

$$51,9 : 48,1 :: 200 : x;$$
$$\text{d'où } x = 185,35.$$

Mais la plupart des chimistes regardent la silice comme formée de 1 équivalent de silicium et de 3 équivalents d'oxygène, et lui donnent la formule SiO^3.

L'équivalent du silicium se déduit alors de la proportion suivante :

$$51,9 : 48,1 :: 300 : x,$$
$$x = 277,50.$$

Le chlorure de silicium peut également servir à déterminer l'équivalent du silicium et à établir d'une manière indirecte la composition de la silice.

1000 parties d'argent dissoutes dans l'acide azotique sont précipitées à l'état de chlorure par 394,448 parties de chlorure de silicium.

Ce chlorure, correspondant à l'acide SiO^3, a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de la proportion suivante :

$$1000 : 394,448 :: 3\,Ag \text{ ou } 4047,03 : x.$$
$$x = 1596,342.$$

En retranchant de ce nombre 3 équivalents de chlore, soit 1329,60, on trouve que le reste, 266,742 représente 1 équivalent de silicium.

En considérant la silice comme formée de 3 équivalents d'oxygène et de 1 équivalent de silicium, l'équivalent du silicium est donc 266,742.

Équivalent du lithium.

Berzelius a déterminé l'équivalent du lithium de la manière suivante : $1^{gr},874$ de sulfate de lithine précipités par le chlorure de baryum ont donné $3^{gr},9985$ de sulfate de baryte.

Connaissant l'équivalent du sulfate de baryte, on a l'équivalent du sulfate de lithine par la proportion suivante :

$$3,9985 : 1,874 :: 1458,05 : x.$$
$$x = 681,874.$$

Mais la formule de l'acide sulfurique étant SO^3 et l'équivalent du soufre étant 200, l'équivalent de la lithine sera représenté par

$$681,874 - 500 = 181,874.$$

La formule de la lithine étant LiO, l'équivalent du lithium sera

$$181,874 - 100 = 81,874.$$

Berzelius adopta le nombre 80,33, moyenne de cette expérience et d'une autre qui consistait à traiter le carbonate de lithine par l'acide sulfurique et à peser le sulfate obtenu.

Équivalent du calcium.

L'équivalent du calcium s'obtient par le poids de la chaux que donne le carbonate de chaux pur quand on le calcine.

100 parties de spath d'Islande donnent 56,00 de chaux, et par soustraction 44,00 d'acide carbonique; l'équivalent du carbone étant exactement connu, et la formule du carbonate de chaux étant CaO,CO^2, on déduit l'équivalent du calcium de la proportion suivante :

$$44 : 56 :: CO^2 \text{ ou } 275 : x.$$
$$x = 350 = CaO.$$
$$350 - 100 = 250 = Ca.$$

Ce nombre, trouvé par M. Dumas, a été vérifié par MM. Marchand et Erdmann. Il est plus faible que celui que Berzelius avait déduit du poids du chlorure d'argent fourni par une quantité connue de chlorure de calcium.

Équivalent du magnésium.

D'après Berzelius, 100 parties de magnésie pure donnent 293,985 de sulfate de magnésie parfaitement neutre ; on déduit alors l'équivalent de la magnésie de la proportion suivante :

$$293,985 : 100 :: 500 : x.$$
$$x = 258,139.$$

On a, par suite, pour l'équivalent du magnésium, 158,139.

M. Scheerer, en décomposant un poids donné de sulfate de magnésie par le chlorure de baryum, et pesant le sulfate de baryte produit, a obtenu, pour l'équivalent de la magnésie, 250,97, et, par suite, pour celui du magnésium, 150,97.

De nouvelles expériences le déterminèrent ensuite à adopter le nombre 151,33.

MM. Svanberg et Nordenfeldt ont déterminé l'équivalent de la magnésie et du magnésium en analysant l'oxalate de magnésie préparé avec soin et desséché à une température comprise entre 100 et 150°.

Un poids donné d'oxalate de magnésie a été calciné et pesé après la calcination. Pour contrôler cette première donnée, on a dissous la magnésie ainsi obtenue dans l'acide sulfurique étendu; on a évaporé et chauffé de manière à chasser l'excès d'acide, puis on a déterminé le poids du sulfate de magnésie. Ces expériences permettaient de calculer l'équivalent de la magnésie, en supposant exacts les équivalents du soufre 200, du carbone 75, et de l'hydrogène 12,50.

La moyenne de toutes les analyses d'oxalate de magnésie a donné pour l'équivalent de la magnésie le nombre 254,422. La moyenne des expériences faites sur le sulfate de magnésie a donné le nombre 254,613, de sorte que la moyenne de toutes les expériences donne pour la magnésie le nombre 254,504, et par suite, pour l'équivalent du magnésium, le nombre 154,504.

MM. Marchand et Scheerer ont vérifié de nouveau l'équivalent du magnésium en soumettant à une haute température deux variétés de magnésie très pures. Comme tout l'acide carbonique qu'elles contenaient ne pouvait pas être dégagé par la chaleur, ils dosaient avec soin celui qu'on n'avait pas pu chasser de la combinaison. Ils ont été conduits au nombre 150 pour l'équivalent du magnésium, qui serait par conséquent un multiple de celui de l'hydrogène.

Équivalent de l'aluminium.

La composition de l'alumine a été déduite de l'analyse de l'alun. L'alun de potasse est un sulfate double d'alumine et de potasse renfermant de l'eau de cristallisation qu'il perd à une chaleur modérée. On dissout 10 grammes d'alun de potasse anhydre dans de l'eau chaude, et l'on précipite l'alumine par un excès de carbonate d'ammoniaque. Le précipité, recueilli sur un filtre, est bien lavé, puis pesé après calcination. On trouve ainsi 1gr,986 d'alumine. Les liqueurs sont évaporées, le résidu de l'évaporation, calciné au rouge dans un creuset de platine, se compose seulement de sulfate de potasse, car les sels ammoniacaux ont été volatilisés par la chaleur. Le sulfate de potasse ainsi obtenu pèse 3gr,373.

On prend ensuite 10 autres grammes d'alun, on les dissout dans l'eau bouillante et l'on précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum. On trouve ainsi 18gr,044 de sulfate de baryte, qui contiennent 6gr,188 d'acide sulfurique. Le poids 1gr,986 d'alumine est donc combiné avec le poids 4gr,641 d'acide sulfurique.

On considère ce sulfate d'alumine comme un sulfate neutre ; on sait que dans les sulfates neutres l'oxygène de l'acide sulfurique est le triple de l'oxygène contenu dans la base.

Or, l'oxygène contenu dans 4gr,641 d'acide sulfurique pèse 2gr,784. Le tiers de ce poids, savoir 0,928, se trouve dans le poids 1gr,986 d'alumine. L'alumine est donc composée de :

Aluminium. . . .	1,058. . . .	53,27
Oxygène	0,928. . . .	46,73
Alumine	1,986. . . .	100,00

Reste maintenant à savoir quelle formule il convient de donner à l'alumine.

Si l'on suppose que cette base soit représentée par la même formule que les bases alcalines et alcalino-terreuses, il faudra écrire cette formule AlO, et l'équivalent de l'aluminium sera donné par la proportion

$$46{,}73 : 53{,}27 :: 100 : x;$$
$$\text{d'où } x = 113{,}99.$$

Mais cette formule donnée à l'alumine est en désaccord avec les considérations fondées sur l'isomorphisme. Jamais cette base ne se présente comme isomorphe avec un oxyde de la forme RO ; toujours, au contraire, elle est isomorphe avec certains oxydes R^2O^3, dont les formules présentent toute certitude. Ainsi, on obtient une série d'aluns ayant exactement la même forme cristalline et des propriétés très analogues, en combinant le sulfate de potasse avec les sulfates de sesqui-oxyde de fer Fe^2O^3, de sesqui-oxyde de manganèse Mn^2O^3, d'oxyde de chrôme Cr^2O^3.



L'alumine cristallisée naturelle, ou corindon, présente aussi la même forme cristalline que le sesqui-oxyde de fer naturel, ou fer oligiste, et que le sesqui-oxyde de chrôme. On peut donc affirmer que la formule de l'alumine doit être écrite Al^2O^3; par suite, le sulfate neutre d'alumine doit prendre la formule $Al^2O^3,3SO^3$.

L'équivalent de l'aluminium s'obtient alors par la proportion

$$46,73 : 53,27 :: 300 : 2x;$$
$$\text{d'où } x = 170,98.$$

Équivalent du glucinium.

Le nombre 331,261, admis d'abord pour l'équivalent du glucinium, avait été déduit de la composition du sel qu'on obtient en saturant de l'acide sulfurique étendu par de l'hydrate de glucine et qu'on avait d'abord pris pour le sulfate neutre de glucine: on dosait l'acide sulfurique de ce sulfate de glucine à l'état de sulfate de baryte, et l'on déduisait de là l'équivalent de la glucine, et, par suite, celui du glucinium.

Dans des expériences récentes, faites sous la direction de M. H. Rose par M. Awdejew, l'équivalent du glucinium a été déduit de l'analyse du chlorure de glucinium et de la composition de la glucine. On a trouvé que 10 grammes de chlorure de glucinium renferment 8,842 de chlore. Reste à savoir quelle formule il convient de donner à la glucine. Si on lui donne la formule GlO, et, par suite, au chlorure de glucinium la formule GlCl, l'équivalent du glucinium sera donné par la proportion

$$8,842 : 1,158 :: 443,2 : x;$$
$$\text{d'où } x = 58,04.$$

Si l'on suppose, au contraire, que la glucine possède une composition analogue à celle de l'alumine, c'est-à-dire si on lui donne la formule Gl^2O^3, l'équivalent de la glucine sera donné par la proportion

$$8,842 : 1,158 :: 1329,6 : 2x;$$
$$\text{d'où } x = 87,06.$$

La question est ici beaucoup plus difficile à décider que pour l'aluminium.

Pour ce dernier métal, l'isomorphisme nous servait de guide, tandis que, pour le glucinium, on n'a pu constater jusqu'ici l'isomorphisme d'aucun de ses composés avec un composé correspondant de l'aluminium, ni avec des composés correspondants formés par les oxydes RO; aussi les chimistes ne sont-ils pas d'accord sur la formule de la glucine. Les uns donnent à cette base la formule GlO et la placent à côté de la magnésie; d'autres lui donnent la formule Gl^2O^3 et placent le glucinium à côté de l'aluminium. Nous adopterons cette dernière opinion.

Équivalent du zirconium.

Pour saturer 100 parties d'acide sulfurique, il faut employer 75,853 de zircone; par suite, l'équivalent de la zircone est donné par la proportion

$$100 : 75{,}853 :: 1500 : x.$$
$$x = 1139{,}46.$$

Mais la formule de la zircone étant Zr^2O^3, on a pour l'équivalent du zirconium $\frac{1139{,}46 - 300}{2} = 419{,}73$.

Équivalent du thorium.

L'équivalent du thorium n'est connu qu'approximativement : les expériences ont donné à cet égard des résultats variables. Comme dans le sulfate double de thorium et de potassium, les deux bases se trouvent combinées avec la même quantité d'acide sulfurique, on a quelque raison (mais pas une certitude absolue) de croire que la thorine renferme 1 équivalent de métal et 1 équivalent d'oxygène. Le sulfate de thorine, précipité de sa dissolution aqueuse par l'action de la chaleur et redissous dans l'eau froide, a donné 1,159 de sulfate de baryte et 0,6754 de thorine; de là l'équivalent = 748,493. Dans une seconde expérience, on obtint 1,832 de sulfate de baryte et 1,050 de thorine; de là l'équivalent = 735,713.

Le sulfate double de thorium et de potassium donna 0,156 d'acide sulfurique et 0,3435 de sulfate de potasse. Calculé d'après le rapport qui existe entre le poids du sulfate de potasse et celui de la thorine, l'équivalent est 740,6; tandis que, d'après le rapport de l'acide sulfurique à la thorine, il est 750,63.

La moyenne de toutes ces expériences est 743,86.

Équivalents de l'yttrium, du terbium et de l'erbium.

Les équivalents de l'yttrium, du terbium et de l'erbium sont encore inconnus. L'équivalent commun à ces trois métaux, tel qu'il résulte de la composition des gadolinites d'Ytterby, a été évalué à 402,31.

Équivalents du cérium, du lanthane et du didyme.

Pour déterminer l'équivalent du cérium, M. Marignac a pesé exactement des poids à peu près équivalents de sulfate de cérium et de chlorure de baryum; il les a mêlés dans un flacon contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et il a déterminé ensuite, par l'addition de dissolutions titrées de ces mêmes sels, la petite quantité qu'il faut ajouter de

l'un ou de l'autre pour rendre la précipitation complète : il a obtenu ainsi pour l'équivalent du sulfate de cérium 1190,8, ce qui donne le nombre 590,8 pour l'équivalent du cérium.

Ce nombre est un peu plus fort que celui qu'ont obtenu la plupart des chimistes qui se sont occupés de ce sujet.

M. Béringer avait obtenu le nombre 576,97, M. Rammelsberg 572,8, et M. Hermann 575.

M. Marignac en employant, pour déterminer l'équivalent du lanthane, la méthode qu'il avait suivie pour fixer l'équivalent du cérium, a obtenu 1188,3 pour l'équivalent du sulfate de lanthane, et par suite 588,3 pour l'équivalent du lanthane.

Les déterminations antérieures à celle de M. Marignac présentaient de grandes variations :

M. Choubine avait obtenu.	451,88
M. Rammelsberg.	554,88
M. Mosander.	580
M. Hermann.	600

M. Marignac, en appliquant au didyme la méthode qui lui a servi à déterminer l'équivalent du cérium et celui du lanthane, a trouvé pour l'équivalent du didyme le nombre 620 qu'il considère seulement comme une limite supérieure.

Équivalent du manganèse.

L'équivalent du manganèse a été déterminé par Berzelius. Ce chimiste chauffait du protochlorure de manganèse jusqu'au point de fusion, dans un courant de gaz acide chlorhydrique, pour l'obtenir parfaitement anhydre. Il faisait dissoudre dans l'eau un poids connu de ce composé; il précipitait la dissolution par l'azotate d'argent et déterminait le poids du chlorure d'argent. 4,20775 de protochlorure de manganèse ont donné 9,575 de chlorure d'argent, d'où l'équivalent 344,631.

Dans une autre expérience, 3,063 de protochlorure de manganèse ont donné 6,96912 de chlorure d'argent, ce qui donne 344,736 pour l'équivalent du manganèse.

La moyenne 344,684 peut être considérée comme représentant approximativement l'équivalent du manganèse.

Équivalent du fer.

MM. Svanberg et Norlin, en oxydant le fer par l'acide azotique, calcinant l'azotate et réduisant l'oxyde de fer (Fe^2O^3) par l'hydrogène, ont trouvé pour l'équivalent du fer le nombre 349,809, ou sensiblement 350.

Ce résultat a été confirmé par Berzelius.

L'oxyde de fer contient :

Fer.	70,0
Oxygène	30,0
	100,0

$$30 : 70 :: 300 : 2\,\mathrm{Fe}.$$

$$\frac{300 \times 70}{30} = 700 \text{ et } \frac{700}{2} = 350 = \mathrm{Fe}.$$

M. Capitaine a déterminé l'équivalent du fer en oxydant un poids connu de ce métal par l'acide azotique et pesant le peroxyde ainsi obtenu, ou bien en dissolvant, sous une cloche placée sur la cuve à mercure, le fer dans l'acide sulfurique étendu, et mesurant l'hydrogène qui se dégage. Le fer dont il se servait était préparé en plongeant dans une dissolution de protochlorure de fer une lame de zinc soudée à une lame de cuivre bien décapée. C'est sur cette dernière que se dépose le fer. Il est arrivé à un nombre très peu différent de 321.

Dans ces derniers temps, M. Maumené a déterminé l'équivalent du fer par la méthode suivante : Un poids connu de fer était dissous dans l'eau régale ; la liqueur était traitée par l'ammoniaque ; le précipité, recueilli sur un filtre, était lavé, puis séché à 110° ; enfin, on le chauffait au rouge dans un creuset de platine. Il est important, pour que cette méthode réussisse, que l'oxyde ne contienne plus de chlorhydrate d'ammoniaque. La moyenne de six expériences a donné à M. Maumené le nombre 350,01.

Équivalent du chrôme.

Berzelius a déterminé l'équivalent du chrôme en pesant le chromate de plomb obtenu en précipitant un poids connu d'azotate de plomb par le chromate de potasse.

M. Péligot a déduit cet équivalent de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrôme : $CrO,C^4H^3O^3,HO$.

Ce sel contient 25,2 de carbone et laisse, par la calcination au contact de l'air, 40,2 pour 100 de sesqui-oxyde de chrôme.

2 équivalents d'acétate de protoxyde de chrôme laissent, par leur calcination à l'air, 1 équivalent de sesqui-oxyde de chrôme Cr^2O^3.

La formule de l'acétate de chrôme montre que 2 équivalents de ce sel contiennent 8 équivalents de carbone ou 600.

On peut obtenir l'équivalent du chrôme en déterminant le rapport qui existe entre le poids du carbone contenu dans l'acétate de chrôme et la quantité de sesqui-oxyde de chrôme qu'un poids connu de ce sel laisse par la calcination.

On pose donc la proportion suivante :

$$25,2 : 40,2 :: 600 : x.$$
$$x = 957,13.$$

Le nombre 957,13 représente 1 équivalent de sesqui-oxyde de chrôme Cr^2O^3. En retranchant de 957,13 3 équivalents d'oxygène = 300, le reste 657,13 exprime 2 équivalents de chrôme; donc l'équivalent de chrôme $= \frac{657,13}{2} = 328,5$.

M. Berlin a déterminé l'équivalent du chrôme par l'analyse du chromate d'argent. Il décomposait ce sel par l'acide chlorhydrique et l'alcool; il recueillait le chlorure d'argent et le pesait; la liqueur était précipitée par l'ammoniaque, puis évaporée à siccité; le résidu, bien lavé, donnait de l'oxyde de chrôme pur. L'équivalent du chrôme ainsi obtenu est égal à 328,39.

M. Jacquelain, en étudiant le chlorure de chrôme violet, a été conduit, par l'analyse de ce composé, à admettre pour l'équivalent du chrôme le nombre 313, différent de celui que Berzelius et M. Péligot ont déduit de leurs travaux.

Équivalent du nickel.

Rothoff a trouvé que 188 parties d'oxyde de nickel transformées en chlorure neutre donnent, avec l'azotate d'argent, 718,2 parties de chlorure d'argent. On peut déduire de là l'équivalent de l'oxyde de nickel au moyen de la proportion suivante :

$$718,2 : 188 :: 1792,21 : x.$$
$$x = 469,755.$$

Et, par suite, la formule de l'oxyde de nickel étant NiO, l'équivalent du nickel sera

$$469,755 - 100 = 369,755.$$

Équivalent du cobalt.

Rothoff a trouvé que 269,2 parties d'oxyde de cobalt transformées en chlorure neutre et précipitées par l'azotate d'argent donnent 1029,9 parties de chlorure d'argent. On déduit de là l'équivalent de l'oxyde de cobalt par la proportion suivante :

$$1029,9 : 269,2 :: 1792,21 : x.$$
$$x = 468,991.$$

Mais l'oxyde de cobalt étant CbO, l'équivalent du cobalt sera 368,991.

Équivalent du zinc.

Nous adopterons pour l'équivalent de ce métal le nombre 406,50, déduit par M. Erdmann de la synthèse de l'oxyde de zinc. Ce nombre s'accorde exactement avec l'équivalent que l'on a calculé d'une autre ma-

nière, en pesant l'oxyde de zinc résultant de la décomposition du lactate de zinc, sel facile à obtenir pur et anhydre (Pelouze).

Le lactate de zinc desséché à 150° a pour formule $ZnO,C^6H^5O^5$. Il laisse par la calcination au contact de l'air, dans un creuset de porcelaine, un résidu d'oxyde pur égal à 33,34 pour 100 de son poids.

Ces 33,34 parties d'oxyde de zinc étaient donc unies à une quantité d'acide lactique égale à 66,66 parties qui ont été éliminées entièrement par la calcination. Comme on sait que l'oxyde de zinc ZnO est uni, dans le lactate, à 1 équivalent d'acide lactique $C^6H^5O^5 = 1012{,}50$, on peut établir la proportion suivante :

$$66{,}66 : 33{,}34 :: 1012{,}50 : x.$$
$$x = 506{,}40.$$

Ce dernier nombre 506,40, représente l'équivalent de l'oxyde de zinc ZnO; si l'on en retranche l'équivalent d'oxygène, le reste, 406,40, donne le poids de l'équivalent du zinc.

M. Favre a déduit le nombre 412,63 de l'analyse de l'oxalate de zinc préparé en précipitant le sulfate de zinc par l'acide oxalique. Il a contrôlé ce résultat en dosant à l'état d'eau l'hydrogène produit par un poids connu de zinc pur en présence de l'acide sulfurique. Cette seconde série d'expériences lui a donné pour moyenne 412,16. Au lieu de la moyenne 412,394 des deux séries, M. Favre a adopté le nombre 412,150, multiple de l'équivalent de l'hydrogène.

M. Jacquelain a déterminé l'équivalent du zinc en décomposant le sulfate et l'azotate de zinc par la chaleur ; il a adopté le nombre 414.

Équivalent du cadmium.

L'oxyde de cadmium renferme, d'après Stromeyer, 100 parties de métal et 13,352 d'oxygène.

L'équivalent du cadmium peut donc être déduit de la proportion suivante :

$$14{,}352 : 100 :: 100 : x.$$
$$x = 696{,}767.$$

Équivalent de l'étain.

D'après Berzelius, 100 parties d'étain oxydé par l'acide azotique ont donné 127,2 d'acide stannique calciné. L'équivalent de l'étain se déduit alors de la proportion suivante :

$$27{,}2 : 100 :: 200 : x.$$
$$x = 735{,}294.$$

Suivant M. Mulder, 100 parties d'étain parfaitement pur, réduit de

diverses manières de son oxyde, ont donné 127,56 d'acide stannique. L'équivalent de l'étain est alors donné par la proportion suivante :

$$27,56 : 100 :: 200 : x ;$$
$$\text{d'où } x = 725,7.$$

Équivalent du titane.

M. Henri Rose avait primitivement obtenu, pour l'équivalent du titane, des nombres qui variaient entre 380 et 450. Ce chimiste employait, pour cette détermination, le sulfure de titane ; mais il reconnut ensuite qu'il est extrêmement difficile de se procurer du sulfure exempt d'acide titanique.

Dans ses dernières recherches sur ce sujet, M. Rose se servit du chlorure, qu'il décomposait par l'eau ; il précipitait par l'ammoniaque l'acide titanique provenant de cette décomposition, et traitait ensuite par l'azotate d'argent la liqueur filtrée, pour en retirer le chlore à l'état de chlorure d'argent. Cette méthode lui donna, pour l'équivalent du titane, le nombre 303,686.

M. I. Pierre a repris l'analyse du chlorure de titane et a employé, pour doser le chlore, une dissolution titrée d'azotate d'argent ; il a observé que le chlorure de titane exposé à l'air se décomposait sensiblement, sous l'influence de l'humidité de l'atmosphère, en oxyde de titane et en acide chlorhydrique et donnait un équivalent de plus en plus faible : il a obtenu, pour l'équivalent du titane, le nombre 314,69.

M. Dumas avait déduit de la densité de vapeur du chlorure de titane le nombre 353,554 pour l'équivalent de ce métal.

M. Demoly a constaté la présence du silicium dans le titane employé à la préparation du chlorure de titane, et a pensé que la présence du chlorure de silicium dans le chlorure de titane qui a servi à la détermination de l'équivalent du titane pouvait expliquer la divergence qui existe entre les résultats fournis par l'analyse directe et celui de M. Dumas ; il a purifié le chlorure de titane en y faisant passer un courant d'ammoniaque sèche et décomposant par la chaleur la combinaison de chlorure de titane et d'ammoniaque ainsi formée. Il a obtenu ainsi du titane métallique qu'il a fait passer à l'état de chlorure par un courant de chlore bien sec.

Le chlorure de titane, ainsi obtenu et rectifié sur le mercure et le potassium, a donné en moyenne à l'analyse :

Chlore.	72,02
Titane.	27,98
	100,00

Ce qui donne, pour l'équivalent du titane, le nombre 350.

Équivalent du plomb.

L'oxyde de plomb a été analysé par Berzelius en réduisant cet oxyde par l'hydrogène. D'après la moyenne de quatre expériences faites sur un oxyde d'une pureté parfaite, 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 d'oxygène pour produire le protoxyde PbO. On a donc pu déduire l'équivalent du plomb de la proportion suivante :

$$7,725 : 100 :: 100 : x.$$
$$x = 1294,495.$$

Berzelius est arrivé au même résultat en déterminant la quantité de sulfate de plomb produite par un poids connu de plomb.

100 parties de plomb donnent 146,35 de sulfate de plomb.

Le sulfate de plomb ayant pour formule PbO,SO^3, et contenant 46,35 d'oxygène et d'acide sulfurique unis à 100 de métal, on établit la proportion suivante, qui donne l'équivalent du plomb :

$$\underbrace{46,35}_{\text{Oxygène et acide sulfurique.}} : \overbrace{100}^{\text{Plomb.}} :: \underbrace{600}_{\text{1 éq. de soufre = 200 et 4 éq. d'oxyg. = 400.}} : x.$$

$$x = 1294,49.$$

L'équivalent du plomb est donc 1294,5, soit qu'on le déduise directement de la composition de l'oxyde PbO, soit qu'on le calcule d'après le sulfate de plomb fourni par un poids donné de métal, et en admettant que l'équivalent du soufre soit connu et égal à 200.

M. Marignac, en se servant d'une méthode déjà employée par Berzelius, méthode qui consiste à transformer le chlorure de plomb en chlorure d'argent, est arrivé à des résultats qui n'ont fait que confirmer ceux du chimiste suédois.

Équivalent du bismuth.

L'équivalent du bismuth a été déterminé par Logerhjelm en oxydant un poids connu de ce métal par l'acide azotique ; 10 grammes de bismuth ont ainsi donné 11,1275 d'oxyde de bismuth : les 10 grammes de bismuth ont donc absorbé 1gr,1275 d'oxygène.

L'oxyde de bismuth ayant pour formule Bi^2O^3, l'équivalent de bismuth sera donné par la proportion suivante :

$$1,1275 : 10 :: 300 : 2x ;$$
$$\text{d'où } 2x = 2660,574,$$
$$\text{et } x = 1330,377.$$

Équivalent de l'antimoine.

Dans les trois oxydes d'antimoine, les quantités d'oxygène sont comme 3, 4, 5; et comme l'antimoine est isomorphe avec l'arsenic, il s'ensuit qu'à ce nombre d'équivalents s'unissent 2 équivalents d'antimoine; de sorte que l'oxyde intermédiaire peut être regardé comme formé de 1 équivalent d'antimoine et de 2 équivalents d'oxygène. Si l'on oxyde 100 parties d'antimoine en les traitant par l'acide azotique pur, et qu'après avoir distillé l'acide ou calciné doucement le produit jusqu'à ce qu'il devienne blanc par le refroidissement, on trouve qu'il pèse 124,8 et qu'il constitue la combinaison SbO^2. D'après cela, l'équivalent de l'antimoine est 806,452.

Équivalent du cuivre.

Cet équivalent peut être obtenu, soit en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène, soit en dissolvant le cuivre pur dans l'acide azotique, en calcinant ce sel et en pesant l'oxyde qui résulte de cette calcination. On a trouvé ainsi que l'oxyde de cuivre (CuO) est formé de 79,82 de métal et de 20,18 d'oxygène.

$$79,82 : 20,18 :: x : 100.$$
$$x = 395,54.$$

L'équivalent du cuivre est donc 395,54 (Berzelius).

MM. Erdmann et Marchand ont repris la question dans le but de vérifier les résultats de Berzelius.

Ils dissolvaient dans l'acide azotique du cuivre obtenu par précipitation au moyen d'un courant électrique; l'oxyde de cuivre résultant de la calcination de cet azotate était parfaitement desséché, puis réduit par l'hydrogène. Le cuivre était alors pesé, et, comme on avait d'abord pesé l'oxyde, on avait ainsi la composition de l'oxyde de cuivre.

Il est important de ne pas calciner l'oxyde de cuivre à une température trop élevée, parce qu'il perd alors une partie de son oxygène.

Le cuivre réduit par l'hydrogène pouvant condenser une certaine quantité de ce gaz, MM. Erdmann et Marchand ont fait passer sur ce cuivre chauffé un courant d'oxygène et ont recueilli l'eau qui se produisait dans cette circonstance. Ils ont constaté ainsi que la quantité d'hydrogène condensée par le cuivre était assez petite pour être négligée.

L'équivalent du cuivre fixé par ces expériences est 396,6.

Équivalent de l'uranium.

On considérait autrefois l'urane comme un métal, et l'on admettait pour l'équivalent de ce métal le nombre 2711,358; mais M. Péligot découvrit que l'urane est le protoxyde d'un métal particulier auquel il donne le

nom d'*uranium*, et que ce protoxyde est décomposé par le chlore en présence du charbon. Guidé par des considérations analytiques, il admit que le chlorure d'uranium contient en moyenne :

Chlore	37,1
Uranium . . .	62,9
	100,0

D'où l'on déduit pour l'équivalent de l'uranium le nombre 750,0.

M. Rammelsberg fit des expériences nombreuses et n'atteignit jamais un chiffre aussi élevé. M. Ebelmen employa, pour déterminer l'équivalent de l'uranium, l'oxalate d'urane. Ce sel, analysé par les procédés ordinaires de l'analyse organique, a donné en moyenne :

Acide oxalique.	18,73
Oxyde d'urane.	76,29
Eau	4,96

Ce sel fut desséché dans un petit ballon de platine de 60 à 70 centimètres cubes de capacité, qui était placé dans un bain d'eau salée en ébullition, et auquel était adapté un bouchon percé de deux trous pour donner passage à deux tubes qui servaient à faire passer un courant d'air sec dans l'appareil.

L'oxalate d'urane fut ensuite décomposé par la calcination dans du gaz hydrogène sec, et le résidu refroidi dans le gaz hydrogène fut pesé après qu'on eut remplacé l'hydrogène par de l'air. Puis on l'oxyda à la chaleur rouge dans l'air qu'on y faisait arriver, et on le pesa de nouveau. On détermina les densités suivantes :

Densité de l'urane.	10,15
— de l'oxyde vert (oxalate décomposé au contact de l'air). .	7,31
— de l'oxalate d'urane	2,98

Enfin les poids furent ramenés au vide ; six expériences ont donné, en moyenne, 1685,75 pour l'équivalent de l'urane, et, par suite, 742,875 pour l'équivalent de l'uranium.

M. Wertheim, par l'analyse de l'acétate double d'urane et de soude, a trouvé 746,36.

M. Péligot a repris récemment la détermination de l'équivalent de l'urane et a exécuté, dans ce but, deux séries d'analyses, l'une sur l'oxalate d'urane, l'autre sur l'acétate : il déterminait dans ces analyses le rapport qui existe entre le poids du carbone de l'acétate ou de l'oxalate (ce carbone étant dosé à l'état d'acide carbonique) et le poids du métal dosé à l'état d'oxyde vert d'uranium.

Connaissant le poids de l'acide carbonique et le poids de l'oxyde vert

d'uranium donnés par une expérience, on déduit l'équivalent de l'oxyde vert d'uranium de la proportion suivante :

$$N : 550 :: N' : x.$$

N représentant le poids de l'acide carbonique fourni par l'expérience,
N' celui de l'oxyde vert d'uranium,
x l'équivalent de cet oxyde,
550 représente le poids de l'acide carbonique fourni par la combustion de 1 équivalent d'acide oxalique.

L'équivalent de l'oxyde vert d'uranium (U^3O^4 ou $U^2O^{2\frac{2}{3}}$) étant connu, on en déduit celui de l'uranium en soustrayant 266,6 de cet équivalent et prenant la moitié du nombre qui reste, ce nombre représentant le double équivalent de l'uranium.

M. Péligot a obtenu ainsi, comme moyenne de six expériences, le nombre 750,00.

Équivalent du tungstène.

L'équivalent du tungstène a été déduit de la composition de l'acide tungstique qui a pour formule WO^3.

899 parties d'acide tungstique fortement calciné dans du gaz hydrogène pur ont donné 716 parties de tungstène : l'équivalent du tungstène peut donc être obtenu par la proportion suivante :

$$183 : 716 :: 300 : x.$$
$$x = 1173,77.$$

D'un autre côté, 676 parties de métal ont donné, par la combustion, 846 parties d'acide tungstique : l'équivalent du tungstène est alors donné par la proportion

$$170 : 676 :: 300 : x.$$
$$x = 1192,94.$$

M. Schneider a déterminé l'équivalent du tungstène en suivant la même méthode; seulement il a opéré avec de l'acide tungstique parfaitement pur. L'acide tungstique brut contient toujours des oxydes de fer et de manganèse dont il est bien difficile de le débarrasser. M. Schneider étant parvenu à se procurer, par un procédé à lui, cet acide à l'état de pureté parfaite, s'en est servi pour déterminer l'équivalent du tungstène, en le réduisant par le gaz hydrogène. Il a trouvé ainsi pour cet équivalent le nombre 1150,78.

Équivalent du molybdène.

Dans les molybdates neutres, l'oxygène de l'acide est le triple de l'oxygène de la base : l'acide molybdique renferme donc 3 équivalents d'oxygène. Pour déterminer l'équivalent du molybdène, on précipite une

dissolution de 100 parties d'azotate de plomb anhydre par une dissolution de molybdate neutre d'ammoniaque : on obtient ainsi 110^{gr},68 de molybdate de plomb. L'équivalent du molybdate de plomb sera donc donné par la proportion

$$100 : 110,68 :: 2069,50 : x.$$
$$x = 2290,75.$$

En retranchant l'équivalent de plomb = 1294,50 et 4 équivalents d'oxygène = 400, il reste pour l'équivalent du molybdène 596,10.

MM. Svanberg et Struve ont expérimenté une foule de méthodes pour déterminer l'équivalent du molybdène ; les nombres les plus concordants ont été obtenus en réduisant l'acide molybdique par l'hydrogène, et en décomposant les carbonates alcalins par l'acide molybdique : la moyenne de ces nombres donne 588,966 pour l'équivalent du molybdène. On est arrivé au même résultat en oxydant une quantité connue de sulfure de molybdène artificiel purifié et dosant l'acide molybdique formé. Mais les auteurs ont adopté pour l'équivalent du soufre 201,75 ; tandis que, si l'on prend cet équivalent égal à 200, on arrive pour l'équivalent du molybdène au nombre 575,829.

Équivalent du vanadium.

L'équivalent du vanadium n'a pu être déterminé que par des moyens indirects. 100 parties d'acide vanadique, calcinées dans le gaz hydrogène, ont perdu 20,927. Mais il reste du sous-oxyde noir qu'on ne peut réduire ni par le gaz hydrogène, ni par le charbon. Pour déterminer la quantité d'oxygène qu'il contient, on le chauffe dans un courant de chlore bien desséché : il se produit du chlorure de vanadium qui passe à la distillation en laissant de l'acide vanadique, dont le poids est exactement le tiers du poids de l'acide employé ; il suit de là qu'un tiers de l'oxygène de l'acide est resté dans le sous-oxyde, et que l'oxygène du sous-oxyde est à celui de l'acide comme 1 : 3. L'analyse a fait connaître que, dans les vanadates, l'acide contient trois fois l'oxygène de la base ; il renferme donc 3 équivalents d'oxygène. Dans l'oxyde intermédiaire entre l'acide et le sous-oxyde, l'oxygène peut, de même que dans les composés oxygénés du soufre, être à celui de l'acide comme 2 : 3, ou comme 1,5 : 3, de même que dans les composés oxygénés du chrôme. L'analyse du sulfate de vanadium et la réduction de l'oxyde en sous-oxyde, à l'aide du gaz hydrogène, montrent que l'oxygène de l'oxyde est à celui de l'acide comme 2 : 3. Les formules des oxydes de vanadium présentent donc quelque incertitude. Cependant, comme le degré d'oxydation intermédiaire a, de même que les acides sulfureux et tellureux, les caractères nets d'un oxyde électro-négatif, et qu'il forme des sels particuliers avec les alcalis, les terres et les oxydes métalliques, on a quelque raison d'y

supposer 1 équivalent de radical et 2 équivalents d'oxygène. Dans ce cas, l'équivalent du vanadium (calculé d'après l'expérience qui consiste à réduire l'acide en sous-oxyde au moyen de l'hydrogène) est 855,84.

Équivalent du tantale.

Le tantale forme deux oxydes dont les quantités d'oxygène sont dans le rapport de 2 à 3. Il a été impossible d'établir directement les formules de ces deux oxydes. En saturant l'acide tantalique par de l'eau de baryte, on obtient, sur 100 parties d'acide, un peu moins de 40 parties de baryte, dont l'oxygène 4,2 devrait être un multiple, par 2 ou par 3, de l'oxygène de l'acide tantalique. Pour s'assurer du vrai nombre, on changea 99,75 de sulfure de tantale en chlorure, en le chauffant dans un courant de chlore. Le chlorure de tantale, traité par l'eau, donna 89,35 d'acide tantalique. La différence entre les deux poids est 10,4. Or la différence entre le poids de 1 équivalent de soufre et de 1 équivalent d'oxygène est 10,075, d'où il est facile de trouver, par le calcul, que 89gr,35 d'acide tantalique contiennent 11,433 d'oxygène. Ce poids est à peu près le triple de l'oxygène de la baryte, d'où il résulte que l'acide renferme 3 équivalents d'oxygène. L'analyse du fluorure double de tantale et de potassium donne 23,77 parties de potasse et 56,3 parties d'acide tantalique où l'oxygène est comme 1 : 11/2 ou comme 2 : 3, rapport qui existe ordinairement dans les sels doubles de potasse. On peut donc regarder comme démontré que l'acide tantalique renferme 3 équivalents d'oxygène. En partant ensuite de la donnée fournie par la conversion du sulfure de tantale en acide tantalique, savoir, que 89,35 parties d'acide tantalique renferment 10gr,3226 d'oxygène qui correspondent à 3 équivalents, on a pour l'équivalent du tantale le nombre 2296,73 ; mais ce nombre est tellement supérieur à l'équivalent le plus élevé des autres corps simples, par exemple des métaux pesants, comme l'or et le platine, qu'on est porté à le considérer comme le double de l'équivalent, et à supposer ainsi dans l'acide tantalique 2 équivalents de tantale pour 3 équivalents d'oxygène, ce qui diminue de moitié l'équivalent, qui devient alors 1148,365.

Dans d'autres expériences, M. Hermann avait d'abord obtenu le nombre 1531,71 ; l'équivalent du chlore ayant été modifié, il a réduit ce nombre à 1331,15.

Équivalent de l'ilménium.

L'équivalent de l'ilménium a été déterminé par M. Hermann, en suivant deux procédés différents : par la décomposition du chlorure d'ilménium au moyen de l'azotate d'argent, et par la décomposition de

l'ilménate de soude. Il a ainsi obtenu trois nombres, dont la moyenne est 786,59.

Équivalents du niobium et du pélopium.

Ces équivalents n'ont pas encore été déterminés avec exactitude.

M. Hermann a obtenu le nombre 1251,53 pour l'équivalent du niobium, en analysant le niobate de soude ; mais il n'était pas certain de la pureté de ce sel.

Équivalent du mercure.

La moyenne de cinq analyses de l'oxyde de mercure HgO a donné à MM. Erdmann et Marchand :

92,596 de mercure ;
7,404 d'oxygène.
―――――
100,000 d'oxyde de mercure.

De là l'équivalent du mercure = 1250,6.

M. Millon, de son côté, a trouvé pour l'équivalent du mercure le nombre 1250. Nous adopterons ce dernier nombre.

Équivalent de l'or.

L'or a deux degrés d'oxydation dans lesquels les quantités d'oxygène sont comme les nombres 1 et 3. On représente le protoxyde d'or par la formule Au^2O, et l'acide aurique par Au^2O^3.

L'équivalent de l'or n'a pas été déduit de l'analyse de ses oxydes, parce que ces corps ne cristallisent pas et qu'il est difficile de les obtenir purs.

Berzelius a fixé l'équivalent de l'or en appréciant la quantité de mercure nécessaire pour précipiter l'or du perchlorure d'or.

Cette décomposition est exprimée par l'équation suivante :



$$Au^2Cl^3 + 3\,Hg = 2\,Au + 3\,HgCl.$$

On a trouvé ainsi que 142,9 de mercure précipitent 93,55 parties d'or.

On déduit l'équivalent de l'or de la proportion suivante :

$$142,9 : 93,55 :: 3\,Hg \text{ ou } 3750 : x.$$
$$x = 2454,9.$$

Ce nombre 2454,9 représentant 2 équivalents d'or, l'équivalent de l'or est $\frac{2454,9}{2} = 1227,45$.

Berzelius avait représenté l'équivalent de l'or par 1243,013, parce qu'il supposait que l'équivalent du mercure était 1265,823 ; mais ce der-

nier nombre ayant été remplacé récemment par 1250, l'équivalent de l'or est devenu 1227,75.

En réduisant par l'hydrogène le chlorure double d'or et de potassium, Berzelius obtint plus tard le nombre 1229,165.

Équivalent du platine.

L'équivalent du platine a été déduit du chlorure double de platine et de potassium, $KCl,PtCl^2$.

6gr,981 de ce sel, réduit par le gaz hydrogène, ont laissé 4,957 d'un mélange de platine et de chlorure de potassium, que l'eau sépare en 2,135 de chlorure de potassium et en 2,822 de platine.

L'équivalent du platine est donné par la proportion suivante :

$$2{,}135 : 2{,}822 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1232{,}08.$$

Équivalent de l'osmium.

Pour déterminer l'équivalent de l'osmium, on s'est servi du chlorure double d'osmium et de potassium, qui a pour formule $KCl,OsCl^2$. 1gr,3165 de ce sel double réduit par le gaz hydrogène ont laissé 0,936 d'un mélange d'osmium métallique et de chlorure de potassium; traité par l'eau, ce mélange donne 0,401 de chlorure de potassium et 0,535 d'osmium.

L'équivalent de l'osmium sera donné par la proportion suivante :

$$0{,}401 : 0{,}535 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 1242{,}624.$$

Équivalent de l'iridium.

L'équivalent de l'iridium, déduit de l'analyse du chlorure double d'iridium et de potassium, est le même que celui du platine, c'est-à-dire 1232,08.

Équivalent du rhodium.

L'équivalent du rhodium a été déduit de l'analyse du chlorure double de potassium et de rhodium KCl,Rh^2Cl^3. Ce sel supporte sans altération une température à laquelle il peut être obtenu anhydre. 3gr,146 de chlorure double, réduits par le gaz hydrogène, ont perdu 0,930 de chlore et ont donné 1,304 de chlorure de potassium et 0,912 de rhodium.

L'équivalent du rhodium est donné par la proportion suivante :

$$0{,}930 : 0{,}912 :: 1329{,}63 : 2x.$$
$$x = 652{,}05.$$

On peut encore le déduire de la proportion suivante :

$$1{,}304 : 0{,}912 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 651{,}924.$$

Moyenne, 651,987.

Équivalent du palladium.

L'équivalent du palladium a été tiré de l'analyse du chlorure double de palladium et de potassium KCl,PdCl. 2gr,606 de ce sel, réduits par le gaz hydrogène, ont donné comme résidu 2,043 d'un mélange de chlorure de potassium et de palladium qui se décompose, dans l'eau, en 1,192 de chlorure de potassium et 0,851 de palladium.

L'équivalent du palladium est donné par la proportion suivante :

$$1{,}192 : 0{,}851 :: 932{,}14 : x.$$
$$x = 665{,}479.$$

Équivalent du ruthénium.

L'équivalent du ruthénium a été déterminé par M. Claus, qui l'a déduit de l'analyse du chlorure double de ruthénium et de potassium.

Les résultats ainsi obtenus présentent une concordance remarquable avec ceux que le chlorure double de rhodium et de potassium a donnés à Berzelius. Ces rapprochements entre le rhodium et le ruthénium deviennent encore plus manifestes par la comparaison des oxydes de ruthénium avec ceux de rhodium.

M. Claus a réduit par un courant d'hydrogène un oxyde de ruthénium, qu'il a obtenu en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique un mélange de protochlorure de ruthénium et de carbonate de potasse.

Cet oxyde contenait 86,6 pour 100 de ruthénium métallique. Or, le protoxyde de rhodium contient également 86,6 pour 100 de rhodium.

M. Claus a trouvé aussi un oxyde de ruthénium correspondant au sesqui-oxyde de rhodium, et qui contient comme ce dernier 75,09 de métal pour 100.

On peut donc considérer le ruthénium comme isomorphe avec le rhodium et lui assigner le même équivalent.

HYPOTHÈSE DE PROUT SUR LES ÉQUIVALENTS CONSIDÉRÉS COMME DES MULTIPLES DE L'ÉQUIVALENT DE L'HYDROGÈNE.

Le plus léger de tous les équivalents est celui de l'hydrogène : il est représenté par 12,50, l'équivalent de l'oxygène étant 100.

Le docteur Prout, chimiste anglais, annonça le premier que l'équiva-

lent de l'hydrogène était contenu un nombre entier de fois dans les équivalents des autres corps simples.

Pour faire accorder les nombres proportionnels de la plupart des corps simples avec cette hypothèse, Prout corrigeait, d'une manière arbitraire, la plupart des analyses qui avaient servi à déterminer ces nombres.

On trouve, dans les tables publiées en 1819 par Berzelius, les nombres proportionnels suivants :

Oxygène	= 100,00
Hydrogène	= 12,43
Carbone	= 75,25
Soufre	= 201,16
Arsenic.	= 940,77

En divisant ces divers nombres par l'équivalent de l'hydrogène, tel qu'on l'admettait alors, on obtient les quotients suivants :

$$\text{Oxygène} \dots\dots = \frac{100}{12,43} = 8,04$$

$$\text{Carbone} \dots\dots = \frac{75,25}{12,43} = 6,03$$

$$\text{Soufre} \dots\dots = \frac{201,16}{12,43} = 16,18$$

$$\text{Arsenic} \dots\dots = \frac{940,77}{12,43} = 75,67$$

Les quotients 8,04 et 6,05 se rapprochent assez des nombres entiers pour qu'on puisse admettre que l'équivalent de l'oxygène est 8 et celui du carbone 6, celui de l'hydrogène étant exprimé par l'unité. Pour le soufre, dont le quotient est 16,18, tandis qu'il devrait être 16, la différence est plus considérable, et pour l'arsenic, le quotient 75,67 se rapproche plus de 76 que de 75.

On ne pouvait donc pas admettre l'hypothèse de Prout sans avoir recours à de nouvelles vérifications des nombres proportionnels.

Il y a peu d'années, les travaux de M. Dumas sur la composition de l'acide carbonique et sur celle de l'eau ramenèrent l'attention des chimistes sur les idées de Prout.

On sait que, d'après M. Dumas, l'oxygène étant représenté par 100, l'équivalent de l'hydrogène est exactement 12,50, celui du carbone 75, celui de l'azote 175, et celui du calcium 250.

Tous ces nombres proportionnels sont des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène :

$$12,5 \times 8 = 100,0$$
$$12,5 \times 6 = 75,0$$
$$12,5 \times 14 = 175,0$$
$$12,5 \times 20 = 250,0$$

En d'autres termes, l'équivalent de l'hydrogène étant 1,

celui de l'oxygène est 8;
celui du carbone. 6;
celui de l'azote 14;
celui du calcium . . . . 20.

Quelques nouvelles déterminations, telles que :

celles du soufre. . . . . = 200,0 au lieu de 201,16;
celles de l'arsenic. . . . = 937,5 au lieu de 940,17;
celles du phosphore. . . = 400,0 au lieu de 396,00;
celles du fer . . . . . . = 350,0 au lieu de 337,00;

sont venues donner un nouvel appui à l'hypothèse de Prout.

Les équivalents des corps suivants sont donc des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène :

Hydrogène	= 1
Oxygène	= 8
Carbone	= 6
Azote	= 14
Calcium	= 20
Soufre	= 16
Arsenic.	= 75
Phosphore	= 32
Fer.	= 18

Il est difficile de décider si l'hypothèse de Prout est applicable aux autres corps simples dont les équivalents sont très lourds. En effet, lorsqu'un nombre est très faible, il est toujours contenu un nombre entier de fois dans un nombre considérable sauf une petite fraction. La plupart des équivalents sont très pesants relativement à l'équivalent de l'hydrogène, et ce qui a été dit pour un nombre très faible est applicable à l'équivalent de l'hydrogène comparé aux équivalents de l'or, de l'argent, du plomb, du mercure, etc.

Pour comprendre combien il est difficile d'apprécier l'exactitude de l'hypothèse de Prout lorsqu'il s'agit des équivalents très lourds, comme ceux de la plupart des métaux, nous prendrons comme exemple les analyses qui ont servi à la détermination de l'équivalent du plomb. On a trouvé que l'oxyde de plomb est formé de 7,17 d'oxygène et de 92,83 de métal. On établit, pour avoir l'équivalent du plomb, la proportion

$$7{,}17 : 92{,}83 :: 100 : x.$$
$$x = 1294{,}5.$$

Dans 10 grammes d'oxyde de plomb, il y a donc $0^{gr},717$ d'oxygène. Supposons une erreur de 3 milligrammes dans une analyse faite sur

10 grammes; on aura trouvé dans 10 grammes d'oxyde de plomb 0,714 d'oxygène au lieu de 0,717.

Pour avoir l'équivalent du plomb, on posera la proportion suivante :

$$7,14 : 92,86 :: 100 : x.$$
$$x = 1300,5$$

Ainsi, une erreur de 0.0003 dans l'analyse de l'oxyde de plomb donne une différence de 1294.5 à 1300.5, c'est-à-dire une erreur de 6 unités dans l'équivalent du plomb.

Cette différence représente sensiblement la moitié de l'équivalent de l'hydrogène; il est donc impossible de décider, dans ce cas, si l'équivalent du plomb est un multiple par un nombre entier de celui de l'hydrogène.

Une erreur qui n'affecte pas les millièmes peut, comme on le voit, augmenter ou diminuer l'équivalent d'un corps d'un nombre égal au poids même de l'équivalent de l'hydrogène.

Ce que nous venons de dire pour le plomb est applicable à d'autres métaux ayant un équivalent très lourd, comme le mercure, bien que le nombre 1250 (équivalent du mercure) soit un multiple de 12,50.

Dans l'état actuel de la science, l'équivalent du chlore ne peut pas être considéré comme un multiple de l'hydrogène. En effet, l'expérience a donné à plusieurs chimistes un nombre très rapproché de 443. Pour que le chlore fût un multiple de l'hydrogène, il faudrait que son équivalent fût représenté par 437,5 ou 450. Divisés par 12,5, les trois nombres précédents donnent les quotients 35,44, 35 et 36.

Le chlorate de potasse KO,ClO^5 et le perchlorate KO,ClO^7 laissent par calcination un résidu de chlorure de potassium dont l'équivalent, dans l'hypothèse de Prout, devrait être un multiple de l'hydrogène; mais il n'en est pas ainsi. Cet équivalent 932,14 divisé par 12,5 donne pour quotient 74,57.

Pour que l'équivalent du chlorure de potassium fût un multiple exact de l'hydrogène, il faudrait qu'au lieu de peser 932,14, il pesât 937,5 ou 925,0. Ces deux derniers nombres représentent, le premier 75 fois, et le second 74 fois l'équivalent de l'hydrogène.

Les considérations précédentes semblent donc prouver que les équivalents du chlore et du chlorure de potassium, par conséquent aussi l'équivalent du potassium, ne sont pas des multiples de celui de l'hydrogène.

Il serait utile de rechercher si les équivalents légers, tels que ceux du magnésium et de l'aluminium, sont des multiples de l'hydrogène.

L'équivalent 158,35, trouvé pour le magnésium par Berzelius, n'est pas un multiple de l'hydrogène.

En divisant par 12,5 l'équivalent du magnésium, on obtient pour quotient 12,65. Si l'équivalent du magnésium était exactement 12 ou 13 fois

plus grand que l'hydrogène, il serait représenté par 150 ou par 162,5. Des expériences récentes ont donné le nombre 150 (MM. Scheerer et Marchand).

Mais le nombre 170,9 (équivalent de l'aluminium), divisé par 12,5 (équivalent de l'hydrogène), donne pour quotient 13,6 ; pour que l'équivalent de l'hydrogène fût contenu 13 fois ou 14 fois dans celui de l'aluminium, il faudrait que ce dernier pesât 162,5 ou 175.

Pour résumer ce qui a rapport à l'hypothèse de Prout, nous dirons que cette hypothèse ne sera définitivement admise ou rejetée que lorsque les méthodes d'analyse auront atteint toute leur perfection.

S'il est permis de croire que les équivalents du carbone, de l'oxygène, de l'azote, du soufre, etc., sont des multiples exacts de l'hydrogène, on ne peut se prononcer avec certitude pour le plomb, l'or, l'argent, l'antimoine, etc., dont les équivalents sont très lourds.

L'équivalent de l'hydrogène étant le plus léger de tous les équivalents, on a proposé de le prendre pour terme de comparaison, au lieu de l'équivalent de l'oxygène, et de lui rapporter tous les autres équivalents.

Que l'on prenne pour unité l'équivalent de l'oxygène ou celui de l'hydrogène, il ne faut pas oublier que les nombres qui représentent les équivalents n'expriment que les rapports suivant lesquels les corps se combinent. Dans tous les cas, ces rapports resteront les mêmes, quelle que soit l'unité à laquelle les équivalents auront été rapportés.

Nous avons adopté, avec la plupart des chimistes, le nombre 100 pour l'équivalent de l'oxygène.

Le tableau suivant donne les équivalents de tous les corps simples rapportés à 100 d'oxygène.

En regard de chaque corps simple se trouvent : 1° son symbole ; 2° le poids de son équivalent ; 3° les formules et les noms des composés qui sont produits par la combinaison des corps simples avec l'oxygène.

TABLEAU DES ÉQUIVALENTS.

Oxygène. O = 100.

Aluminium	Al.	170,90	Al^2O^3	Alumine.
Antimoine.	Sb.	806,45	Sb^2O^3	Oxyde d'antimoine.
			Sb^2O^5	Acide antimonique.
Argent.	Ag.	1349,01	Ag^2O	Sous-oxyde d'argent.
			AgO	Protoxyde d'argent.
			AgO^2	Bi-oxyde d'argent.

Arsenic	As.	937,50	AsO^3	Acide arsénieux.
			AsO^5	Acide arsénique.
Azote	Az.	175,00	AzO	Protoxyde d'azote.
			AzO^2	Bi-oxyde d'azote.
			AzO^3	Acide azoteux.
			AzO^4	Acide hypo-azotique.
			AzO^5	Acide azotique.
Baryum	Ba.	858,00	BaO	Baryte.
			BaO^2	Bi-oxyde de baryum.
Bismuth.	Bi.	1330,38	Bi^2O^3	Oxyde de bismuth.
			Bi^2O^5	Acide bismuthique.
Bore.	B.	136,15	BO^3	Acide borique.
Brôme.	Br.	1000,00	BrO^5	Acide bromique.
Cadmium	Cd.	696,77	CdO	Oxyde de cadmium.
Calcium.	Ca.	250,00	CaO	Chaux.
			CaO^2	Bi-oxyde de calcium.
Carbone	C.	75,00	CO	Oxyde de carbone.
			CO^2	Acide carbonique.
Cérium.	Ce.	590,80	CeO	Protoxyde de cérium.
			Ce^2O^3	Sesqui-oxyde de cérium.
Chlore.	Cl.	443,20	ClO	Acide hypochloreux.
			ClO^3	Acide chloreux.
			ClO^4	Acide hypochlorique.
			ClO^5	Acide chlorique.
			ClO^7	Acide perchlorique.
Chrôme	Cr.	328,50	CrO	Protoxyde de chrôme.
			Cr^2O^3	Sesqui-oxyde de chrôme.
			CrO^3	Acide chromique.
			Cr^2O^7	Acide perchromique.
Cobalt	Cb.	369,00	CbO	Protoxyde de cobalt.
			Cb^2O^3	Sesqui-oxyde de cobalt.
Colombium ou tantale.	Ta.	1331,15	TaO	Oxyde de tantale.
			Ta^2O^3	Acide tantalique.
Cuivre.	Cu.	396,60	Cu^2O	Protoxyde de cuivre
			CuO	Bi-oxyde de cuivre.
			CuO^2	Peroxyde de cuivre.
Didyme.	Di.	620,00?	—	—
Erbium.	Er.	—	—	—
Étain.	Sn.	735,29	SnO	Protoxyde d'étain.
			SnO^2	Acide stannique.
Fer.	Fe.	350,00	FeO	Protoxyde de fer.
			Fe^2O^3	Peroxyde de fer.
			FeO^3	Acide ferrique.
Fluor.	Fl.	235,43	—	—
Glucinium	Gl.	87,12	Gl^2O^3	Glucine.
Hydrogène	H.	12,50	HO	Eau.
			HO^2	Bi-oxyde d'hydrogène.
Ilménium.	Il.	786,59?	—	—

Iode	I.	1586,00	IO^3	Acide iodeux.
			IO^4	Acide hypo-iodique.
			IO^5	Acide iodique.
			IO^7	Acide hepta-iodique.
Iridium	Ir.	1232,08	IrO	Protoxyde d'iridium.
			IrO^2	Bi-oxyde d'iridium.
Lanthane	La.	588,30	LaO	Protoxyde de lanthane.
Lithium	Li.	80,33	LiO	Lithine.
Magnésium	Mg.	150,00	MgO	Magnésie.
Manganèse	Mn.	344,68	MnO	Protoxyde de manganèse.
			Mn^3O^4	Oxyde rouge de manganèse.
			Mn^2O^3	Sesqui-oxyde de manganèse.
			MnO^2	Bi-oxyde de manganèse.
			MnO^3	Acide manganique.
			Mn^2O^7	Acide permanganique.
Mercure	Hg.	1250,00	Hg^2O	Protoxyde de mercure.
			HgO	Deutoxyde de mercure.
Molybdène	Mb.	575,83	MbO	Protoxyde de molybdène.
			MbO^2	Bi-oxyde de molybdène.
			MbO^3	Acide molybdique.
Nickel	Ni.	369,75	NiO	Protoxyde de nickel.
			Ni^2O^3	Sesqui-oxyde de nickel.
Niobium	Nb.	1251,53?	—	—
Or	Au.	1229,16	Au^2O	Protoxyde d'or.
			Au^2O^3	Acide aurique.
Osmium	Os.	1242,62	OsO	Protoxyde d'osmium.
			Os^2O^3	Sesqui-oxyde d'osmium.
			OsO^2	Bi-oxyde d'osmium.
			OsO^3	Acide osmieux.
			OsO^4	Acide osmique.
Palladium	Pd.	665,47	PdO	Protoxyde de palladium.
			PdO^2	Bi-oxyde de palladium.
Pélopium	—	—	—	—
Phosphore	Ph.	400,00	Ph^2O	Oxyde rouge de phosphore.
			PhO	Acide hypophosphoreux.
			PhO^3	Acide phosphoreux.
			PhO^5	Acide phosphorique.
Platine	Pt.	1232,08	PtO	Protoxyde de platine.
			PtO^2	Bi-oxyde de platine.
Plomb	Pb.	1294,50	Pb^2O	Sous-oxyde de plomb.
			PbO	Protoxyde de plomb.
			PbO^2	Acide plombique (oxyde puce de plomb).
Potassium	K.	488,93	K^2O	Sous-oxyde de potassium.
			KO	Potasse.
			KO^3	Peroxyde de potassium.
Rhodium	Rh.	651,96	RhO	Protoxyde de rhodium.
			Rh^2O^3	Sesqui-oxyde de rhodium.

Ruthénium	Ru.	651,96	RuO	Protoxyde de ruthénium.
			Ru^2O^3	Sesqui-oxyde de ruthénium.
			RuO^2	Bi-oxyde de ruthénium.
Sélénium	Se.	495,28	SeO^2	Acide sélénieux.
			SeO^3	Acide sélénique.
Silicium	Si.	266,74	SiO^3	Silice.
Sodium.	Na.	287,17	Na^2O	Sous-oxyde de sodium.
			NaO	Soude.
			Na^2O^3	Sesqui-oxyde de sodium.
Soufre	S.	200,00	S^2O^2	Acide hyposulfureux.
			S^3O^5	Acide sulfhyposulfurique.
			S^4O^5	Acide hyposulfuriq. bisulfuré.
			SO^2	Acide sulfureux.
			S^2O^5	Acide hyposulfurique.
			SO^3	Acide sulfurique.
Strontium.	St.	548,0	StO	Strontiane.
			StO^2	Bi-oxyde de strontium.
Tellure.	Te.	801,76	TeO^2	Acide tellureux.
			TeO^3	Acide tellurique.
Terbium	—	—	—	—
Thorium	Th.	743,86	ThO	Thorine.
Titane	Ti.	314,70	TiO	Protoxyde de titane.
			Ti^2O^3	Sesqui-oxyde de titane.
			TiO^2	Acide titanique.
Tungstène	Tu.	1188,36	TuO^2	Oxyde de tungstène.
			TuO^3	Acide tungstique.
Uranium	U.	750,00	UO.	Protoxyde d'uranium.
			U^2O^3	Peroxyde d'uranium.
Vanadium.	Va.	855,84	VaO^2	Oxyde de vanadium.
			VaO^3	Acide vanadique.
Yttrium.	Y.	402,31	YO	Yttria.
Zinc	Zn.	406,50	ZnO	Oxyde de zinc.
			ZnO^2	Bi-oxyde de zinc.
Zirconium	Zr.	419,73	Zr^2O^3	Zircone.

CRISTALLISATION DES CORPS.

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE CRISTALLOGRAPHIE.

On dit qu'un corps est *cristallisé* quand il se présente sous une forme géométrique qui est toujours la même *dans des circonstances identiques*. Les corps qui n'affectent pas de formes géométriques sont appelés *amorphes*.

La plupart des substances connues peuvent cristalliser; certains corps paraissent amorphes au premier aspect; mais en examinant leur cassure à la loupe, ou au microscope, on reconnaît qu'ils sont formés d'un grand nombre de petits cristaux juxtaposés.

Un corps solide se trouve dans les circonstances convenables pour cristalliser quand il a perdu sa cohésion par une cause quelconque, et que, cette cause cessant d'agir, il repasse lentement à l'état solide. On réalise ces conditions par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux.

CRISTALLISATION PAR FUSION.

On peut faire cristalliser un corps fusible en le portant à la température qui en détermine la fusion, et en le laissant refroidir très lentement.

La surface du liquide, qui est en contact avec l'air, et les parties qui touchent les parois du vase où la fusion s'est opérée, se refroidissent plus rapidement; il se produit ainsi une couche cristalline qui adhère aux parois du vase, et une croûte solide qui se forme à la partie supérieure du liquide, tandis que la partie centrale de la masse se maintient à l'état liquide.

On perce avec précaution la croûte supérieure, on fait écouler le liquide, et l'on trouve l'intérieur du vase tapissé de cristaux, qui sont d'autant plus volumineux que le refroidissement s'est fait avec plus de lenteur, et qu'on a opéré sur une masse plus considérable.

Pendant le refroidissement, on doit abandonner le corps fondu dans un endroit où il se trouve à l'abri de toute vibration.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser le soufre, le bismuth et un grand nombre de métaux et d'alliages.

CRISTALLISATION PAR VOLATILISATION.

Plusieurs corps solides et volatils peuvent cristalliser par volatilisation. Dans ce but, on les introduit dans une cornue de verre, de grès ou de porcelaine, selon leur degré de volatilité ; on fait communiquer la cornue avec un récipient convenablement refroidi, et on la porte à une température qui détermine la volatilisation du corps que l'on veut faire cristalliser. Les vapeurs, en se refroidissant, reprennent l'état solide, et donnent des cristaux qui se déposent dans le col de la cornue ou dans le récipient.

L'arsenic, certains chlorures métalliques, plusieurs sels de mercure, d'ammoniaque, cristallisent par volatilisation.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION (VOIE HUMIDE).

On emploie deux méthodes distinctes pour faire cristalliser les corps au moyen de leurs dissolutions dans différents liquides.

La première consiste à évaporer la dissolution par l'action de la chaleur, ou bien spontanément, à l'air libre ou dans le vide, jusqu'à ce que le corps solide se dépose; les cristaux obtenus sont d'autant plus beaux que l'évaporation du liquide se fait avec plus de lenteur, et que la liqueur qui les laisse déposer est plus visqueuse.

La seconde méthode est fondée sur l'inégale solubilité de la plupart des corps dans les liquides, selon qu'on opère à chaud ou à froid.

Pour faire cristalliser un corps beaucoup plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le nitre, par exemple, on le traite par l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau, n'en pouvant plus dissoudre, soit *saturée à chaud;* si on laisse refroidir la liqueur, il se déposera nécessairement une certaine quantité de sel, et si le refroidissement est très lent, on obtiendra une belle cristallisation de nitre.

C'est ainsi que l'on fait cristalliser dans les laboratoires la plupart des sels, tels que le carbonate de soude, le phosphate de soude, le sulfate de cuivre, etc.

Leblanc a fait connaître une méthode qui permet d'augmenter à volonté le volume des cristaux, en leur conservant une régularité parfaite.

On choisit de petits cristaux réguliers dans une cristallisation obtenue par l'évaporation ou le refroidissement d'une liqueur; on les introduit dans un cristallisoir de verre, et on les recouvre de la liqueur même où ils se sont déposés, que l'on nomme *eau mère;* puis on abandonne cette liqueur à une évaporation spontanée.

A mesure que la liqueur s'évapore, il se dépose sur les petits cristaux une certaine quantité du sel qui est en dissolution; ce dépôt se fait d'une manière uniforme sur toutes les faces qui sont baignées par le liquide : si l'on a soin de retourner les cristaux à des intervalles de temps égaux, en les faisant poser successivement sur chacune de leurs faces, ils augmentent également dans toutes leurs dimensions sans se déformer.

Plusieurs causes contribuent à activer la cristallisation des corps. On peut dire d'une manière générale qu'une dissolution cristallise plus rapidement si on l'agite avec un corps solide, que si on la laisse reposer tranquillement sans l'agiter; mais une liqueur agitée ne donne jamais que de petits cristaux : ainsi, un sirop de sucre convenablement évaporé donne du sucre en petits cristaux lorsqu'on l'agite, et du sucre en cristaux volumineux, appelé *sucre candi*, lorsqu'on le laisse refroidir sans l'agiter ou qu'on l'évapore lentement dans une étuve.

Lorsque plusieurs corps sont en dissolution dans le même liquide, celui qui se dépose le premier est d'autant plus pur, et cristallise d'autant plus régulièrement, que la cristallisation se fait dans un milieu moins dense. Ainsi, les premiers cristaux de chlorure de sodium qui se forment pendant l'évaporation de l'eau de mer sont plus réguliers et plus purs que ceux qui se forment en dernier lieu.

Il arrive souvent qu'une dissolution reste pendant plusieurs jours sans donner de traces de cristallisation, et se prend en une masse cristalline aussitôt qu'on l'agite légèrement.

La présence des corps solides peut aussi favoriser la cristallisation ; ces corps deviennent en quelque sorte le *noyau* de cristaux qui se forment à leur surface ; on introduit donc quelquefois, dans une liqueur qui refuse de cristalliser, de petits cristaux de même nature que ceux qui doivent se déposer, et qui déterminent par leur présence la cristallisation de toute la masse.

La nature des vases facilite dans certains cas la cristallisation. On remarque qu'une liqueur cristallise plus rapidement dans des vases rugueux, comme ceux de grès, que dans des vases de verre.

Les vibrations exercent une telle influence sur la cristallisation des corps, que non seulement elles facilitent le dépôt des cristaux dans une liqueur, mais qu'elles peuvent déterminer la transformation d'un corps solide amorphe en un corps cristallin. C'est ainsi que du fer nerveux de bonne qualité, qui ne présente à l'œil nu aucune apparence de cristallisation, devient en peu de temps cristallin et cassant lorsqu'on l'expose à des vibrations souvent répétées.

Certains corps qui se précipitent à l'état amorphe d'une dissolution soumise à la pression ordinaire peuvent prendre l'état cristallin lorsqu'on augmente la pression et la température. Cette propriété a été appliquée récemment, de la manière la plus heureuse, par M. de Sénarmont, à la reproduction de plusieurs espèces minérales. Ainsi on obtient un précipité cristallin de silice qui présente toutes les propriétés chimiques du quartz, quand on chauffe à 200 ou 300°, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique.

CRISTALLISATION PAR DISSOLUTION (VOIE SÈCHE).

Cette méthode a été mise en pratique par Ebelmen dans ces dernières années; elle lui a permis d'obtenir des espèces minérales qu'on n'avait pu reproduire jusqu'alors, et en outre plusieurs composés cristallisés qui n'ont pas encore été rencontrés dans la nature.

Dans le procédé d'Ebelmen, on fait usage de dissolvants qui ne sont liquides qu'à une température élevée et qui se volatilisent lentement au rouge en abandonnant sous forme cristalline les corps qu'ils tiennent en dissolution. Le premier dissolvant dont Ebelmen se servit fut l'acide borique, qui possède la propriété de dissoudre par voie sèche la plupart des oxydes métalliques : c'est ainsi qu'en chauffant avec de l'acide borique, à la haute température d'un four à porcelaine, un mélange d'alumine et de magnésie dans les proportions qui constituent le *spinelle*, Ebelmen obtint des cristaux octaédriques identiques par toutes leurs propriétés physiques

et chimiques avec ceux du spinelle naturel. Il employa ensuite comme dissolvants le borax, certains phosphates acides, le sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque), les silicates alcalins avec excès de bases.

On peut, dans ces dissolutions par voie sèche, effectuer des précipitations comme dans les dissolutions par voie humide. Ainsi, Ebelmen obtint du borate de chaux et un précipité cristallin de magnésie en fondant de l'acide borique avec un mélange de chaux et de magnésie.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CRISTAUX.

Toutes les formes cristallines sont des polyèdres, c'est-à-dire des solides terminés de tous côtés par des plans. On donne à ces plans le nom de *faces*.

Les *arêtes* d'un cristal sont les lignes droites suivant lesquelles se coupent les faces.

L'*angle* de deux faces est l'angle dièdre compris sous ces deux faces. On dit qu'une arête est obtuse ou qu'elle est aiguë, suivant que les deux faces qui la contiennent se rencontrent sous un angle obtus ou sous un angle aigu.

On appelle *angles* d'un cristal les angles solides formés par la réunion de trois ou un plus grand nombre de faces autour d'un même point. On désigne un angle par le nombre de ses faces. Ainsi on dit : angle à trois faces, etc.

Deux angles sont *semblables* ou *de même espèce*, quand ils se composent d'un même nombre d'angles plans égaux et disposés de la même manière.

Les cristaux isolés et complets sont toujours des polyèdres *convexes;* les angles rentrants que présentent les corps cristallisés sont dus à la juxtaposition de plusieurs cristaux.

Formes simples et formes composées. — On appelle *formes simples* les formes dont toutes les faces sont semblables.

Les *formes composées* sont celles dont les faces sont d'espèces différentes. Ainsi, un solide compris sous huit triangles équilatéraux et six carrés est une forme composée. Si, dans une forme composée, on suppose prolongées toutes les faces d'une même espèce, on obtient une forme simple; de sorte qu'on peut dire qu'une forme composée résulte de la combinaison de deux ou un plus grand nombre de formes simples.

Formes dominantes et formes secondaires. — L'une des formes qui entrent dans un cristal composé est en général plus développée que les autres; on donne à cette forme le nom de *forme dominante*. Les autres sont appelées *formes secondaires*.

On dit souvent que les faces d'une forme secondaire *modifient* les faces d'une forme dominante.

Troncatures. — Quand une arête est remplacée par une face qui lui est parallèle, on dit que cette arête est *tronquée*. Si la face modifiante, qu'on nomme *face* ou *facette de troncature*, fait des angles égaux avec les deux faces qui se coupent suivant l'arête modifiée, la troncature est *droite* ou *tangente*. Dans le cas contraire, elle est *oblique*.

Quand un angle est tronqué, on dit que la troncature est *droite* ou *tangente*, si les angles de la face de troncature avec toutes les faces de l'angle tronqué sont égaux entre eux; si ces angles sont inégaux, la troncature est *oblique*.

On donne le nom de *biseau* à une arête qui est remplacée par deux facettes qui lui sont parallèles.

On dit qu'il s'est formé un *pointement* sur un angle, quand cet angle est rempli par un autre angle plus obtus. Le nombre des facettes du pointement peut être égal à celui des faces de l'angle primitif : le plus souvent il n'en est que la moitié.

Clivages. — On désigne sous ce nom la propriété que possèdent les corps cristallisés de se diviser par le choc suivant des faces planes. Cette division ne se fait que dans la direction de certains plans que l'on nomme *plans de clivage* ou simplement *clivages*. Pour constater les différents clivages d'un corps cristallisé, on essaie d'en détacher des fragments dans divers sens, en dirigeant le choc au moyen d'une lame d'acier. Ce procédé est employé depuis longtemps pour la taille des pierres précieuses.

Haüy observa que, dans une même substance, les clivages sont toujours disposés de la même manière; ils forment des angles invariables entre eux et avec les faces du cristal.

La réunion des plans de clivage constitue un solide auquel on a donné le nom de *solide de clivage*, qui reste constamment le même pour toutes les formes, souvent très variées, qu'affecte un même corps.

Ainsi, supposons qu'on essaie de diviser un cristal de carbonate de chaux ayant la forme d'un prisme régulier à six pans; on reconnaît que, parmi les arêtes de la base supérieure *a b c d e f* (pl. I, fig. 8), il n'y a que les trois arêtes alternatives *ab*, *cd*, *ef*, parallèlement auxquelles il existe des clivages; chacun de ces clivages, *p q r s*, par exemple, est également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arête à laquelle il est parallèle. Sur la base inférieure, au contraire, les seuls clivages possibles sont parallèles aux arêtes *ml*, *ng*, *hk*, opposées aux précédentes. De plus, ces trois plans de clivage sont parallèles à ceux qu'on a déterminés pour la base supérieure; de sorte que si l'on continue à détacher des fragments du cristal jusqu'à ce que les faces du prisme aient complétement disparu, on obtiendra un *rhomboèdre* AB, qui est le solide de clivage.

Dans l'exemple précédent, les trois clivages sont également faciles; mais cela n'a pas toujours lieu, et quand les clivages sont inégaux, l'ordre de facilité se retrouve constamment le même pour une même substance.

Dans certains minéraux, le gypse, par exemple, l'un des clivages est tellement prononcé, qu'on peut les diviser aisément en lames minces d'une grande surface. Mais, pour un grand nombre d'espèces minérales, les clivages sont très difficiles à constater.

Centre, axes. — Dans tout cristal, il existe un point intérieur, tel qu'une droite quelconque passant par ce point et se terminant aux faces du cristal, est divisée en deux parties égales. On donne à ce point le nom de *centre*.

Les faces d'un cristal sont disposées symétriquement, par rapport à certaines lignes qui passent par le centre; ces lignes sont les *axes* du cristal. Dans une même forme il peut exister plusieurs systèmes d'axes; on choisit celui qui se prête le mieux à l'étude de cette forme.

Deux axes sont dits *semblables* ou *de même espèce*, quand ils joignent les sommets d'angles solides semblables, les milieux d'arêtes égales, ou les centres de faces égales.

Systèmes cristallins. — Les formes simples qui ont le même système d'axes peuvent seules se combiner pour donner les diverses formes composées que présentent les cristaux. Ce résultat de l'observation a conduit à réunir dans un même groupe, ou *système cristallin*, toutes les formes qu'on peut rapporter au même système d'axes.

Les systèmes cristallins sont au nombre de six :

Le premier système est caractérisé par trois axes de même espèce, perpendiculaires entre eux;

Le second, par trois axes perpendiculaires entre eux, mais dont deux seulement sont de même espèce;

Le troisième, par quatre axes, dont trois sont de même espèce et se coupent sous des angles de 60°; le quatrième est d'espèce différente et perpendiculaire aux trois autres;

Le quatrième, par trois axes d'espèces différentes, mais perpendiculaires entre eux;

Le cinquième, par trois axes d'espèces différentes : un de ces axes est perpendiculaire sur le plan des deux autres qui sont obliques l'un sur l'autre;

Le sixième, par trois axes d'espèces différentes, obliques l'un sur l'autre.

Premier système. — Système régulier ou cubique (1).

Les formes simples de ce système sont :

1° L'octaèdre régulier (alun octaédrique) (pl. I, fig. 1);

(1) Nous devons à l'obligeance de M. De Laprovostaye les documents cristallographiques qui servent de base à cet article.

2° Le cube ou hexaèdre régulier (sel marin, fluorure de calcium, alun cubique), (pl. I, fig. 2);

3° Le dodécaèdre rhomboïdal (grenat, phosphore cristallisé dans le sulfure de phosphore), (pl. I, fig. 3);

4° Le trapézoèdre, ou ikositétraèdre (grenat), (pl. I, fig. 4);

5° L'octaèdre pyramidé, ou triakisoctaèdre (diamant, ornatif), (pl. I, fig. 5);

6° Le cube pyramidé, ou tétrakishexaèdre (fluorure de calcium, pyrite), (pl. I, fig. 6);

7° Le solide à 48 faces, ou hexakisoctaèdre (diamant), (pl. I, fig. 7).

Toutes ces formes sont symétriques autour de trois axes rectangulaires qu'on peut concevoir dans leur intérieur et qui sont représentés dans les figures indiquées ci-dessus. En effet, si l'on donne à l'un de ces axes la position verticale et qu'on fasse tourner le cristal autour de cet axe, on reconnaîtra que, quelle que soit la position initiale, une rotation de 90° amène devant l'observateur un système parfaitement identique de faces semblablement distribuées et semblablement inclinées les unes sur les autres.

Dans l'octaèdre, les axes sont les droites qui joignent les sommets opposés. Chacune des faces rencontre les trois axes, et les trois points d'intersection sont à égale distance du centre qui est l'*origine* des axes.

Les faces de l'octaèdre régulier sont complétement définies par cette propriété. Pour les autres formes, on détermine de même la position d'une face par rapport aux trois axes, en indiquant à quelles distances elle va les couper. Ces distances sont appelées *paramètres.*

Dans une *forme simple*, toutes les faces ont les mêmes paramètres; cette propriété peut servir de définition pour les formes simples.

Donner la position d'une face, c'est, lorsqu'il s'agit d'une forme simple, donner la position de toutes les autres, à cause de la symétrie complète qu'elles présentent. Il suffit donc, pour désigner l'une d'elles, d'écrire entre parenthèses les trois distances auxquelles une des faces va couper les axes. On aura ainsi les notations suivantes :

Notation de l'octaèdre $(a : a : a)$.

Notation du cube $(a : \infty a : \infty a)$. On prend pour axe dans le cube les droites qui joignent les centres des faces opposées; et cette formule indique que chaque face rencontre l'un des axes et est parallèle aux deux autres.

Notation du dodécaèdre $(a : a : \infty a)$. Ce qui indique que chaque face est parallèle à un axe et coupe les deux autres à la même distance.

Notation du trapézoèdre $(a : ma : ma)$;

— de l'octaèdre pyramidé $(a : a : ma)$;

— du cube pyramidé $(a : ma : \infty a)$;

— de l'hexakisoctaèdre $(a : ma : na)$.

En partant d'une de ces notations, on peut facilement construire la forme correspondante. Prenons pour exemple ($a : a : 3a$).

Imaginons qu'on place un octaèdre (pl. I, fig. 9) de manière qu'un de ses axes soit vertical, et qu'on prolonge cet axe au-dessus et au-dessous de l'origine jusqu'à ce que la longueur de chacune de ses moitiés soit triplée. Menons par chacune des arêtes horizontales de l'octaèdre des plans qui aillent rencontrer les nouvelles extrémités A' et B' de l'axe vertical, et nous aurons construit une pyramide au-dessus et une pyramide au-dessous du plan horizontal. Mais dans ce système, tout doit être symétrique par rapport aux trois axes ; il faut donc placer successivement les deux autres axes dans une position verticale, et répéter une construction toute semblable. On aura trois doubles pyramides qui se couperont. Le solide compris sous la partie qui leur est commune est le solide cherché ; en effet, chacune de ses faces est représentée par ($a : a : 3a$), et sa figure est symétrique (pl. I, fig. 5).

L'ensemble des constructions semblables à celles que nous venons d'indiquer ici, et qui permettent de passer de l'octaèdre successivement à toutes les autres formes simples, est ce qu'on appelle la *dérivation des formes*.

L'octaèdre, qui sert de point de départ, est appelé forme *principale*, *fondamentale*. En considérant les choses au point de vue purement géométrique, on a été conduit à prendre l'octaèdre pour forme principale, parce qu'on en fait dériver aisément toutes les autres.

Haüy, le créateur de la science cristallographique, adoptait pour forme principale tantôt l'octaèdre, tantôt le cube, etc. ; il se fondait, pour justifier son choix, sur des considérations physiques particulières qui l'amenaient le plus souvent à regarder le solide de clivage comme la forme primitive.

Le dodécaèdre rhomboïdal (pl. I, fig. 3) se compose de 12 faces rhombes et de 48 arêtes égales entre elles ; ses angles sont de deux espèces : les six angles A sont réguliers, à 4 faces et correspondent aux angles de l'octaèdre ; les droites qui joignent les sommets de ces angles sont les axes du dodécaèdre. Les huit angles B, réguliers aussi, mais à 3 faces, correspondent aux angles du cube.

Cette forme dérive aisément de l'octaèdre ou du cube par des modifications tangentes sur toutes les arêtes de l'une ou de l'autre de ces formes. Ainsi, on obtient un dodécaèdre rhomboïdal en menant par chacune des arêtes d'un octaèdre un plan également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arête, et prolongeant les douze plans jusqu'à intersection mutuelle.

Le trapézoèdre (pl. I, fig. 4) est un solide compris sous 24 faces qui sont des quadrilatères symétriques. Chacun de ces quadrilatères a deux

angles opposés égaux ; les arêtes sont égales deux à deux. Les angles sont de trois espèces.

On fait dériver le trapézoèdre de l'octaèdre en formant un pointement à 4 faces sur chaque sommet de l'octaèdre et en prolongeant les faces de ces pointements jusqu'à intersection mutuelle, en supprimant les faces de l'octaèdre. Il est clair que l'on obtient des trapézoèdres différents suivant que les pointements sont plus ou moins obtus ; on ne rencontre cependant qu'un très petit nombre de ces solides, m ayant toujours une valeur rationnelle, très simple en général.

L'octaèdre pyramidé (pl. I, fig. 5) offre l'aspect général d'un octaèdre dont chaque face serait surmontée d'une pyramide triangulaire ; la hauteur de ces pyramides a, en général, un rapport rationnel très simple avec la longueur des axes.

Le cube pyramidé (pl. I, fig. 6) peut être considéré comme un cube dont les faces sont remplacées par des pyramides quadrangulaires ; la hauteur de ces pyramides présente toujours un rapport rationnel très simple avec la longueur des axes, en sorte que le nombre des solides de cette espèce est très limité.

L'hexakisoctaèdre (pl. I, fig. 7), appelé souvent solide à 48 faces, dérive de l'octaèdre par un pointement à 6 faces sur chacune de ses faces. Ce solide se compose de 48 faces, qui sont des triangles scalènes, 72 arêtes et 26 angles solides. Les arêtes sont de trois espèces : 24, SA, joignent les angles de l'octaèdre ; 24, SB, joignent les angles du cube ; enfin les 24 autres AB, joignent le sangles de l'octaèdre à ceux du cube. Les angles solides sont symétriques et de trois espèces : 6 angles A à 8 faces correspondent aux angles de l'octaèdre ; 8 angles B à 6 faces correspondent aux angles du cube ; les 12 autres angles S sont à 4 faces et correspondent aux milieux faces du dodécaèdre.

Combinaison des formes simples.

On rencontre dans plusieurs corps, tels que l'alun, le fluorure de calcium, le cuivre oxydulé, l'argent natif, le cobalt arsenical, le fer sulfuré et l'argent sulfuré, des cristaux octaédriques dont les huit sommets sont remplacés par des facettes planes, perpendiculaires aux axes qui aboutissent à ces sommets, et par conséquent parallèles aux deux autres axes (pl. I, fig. 10).

Il est évident que ces huit facettes, prolongées jusqu'à intersection mutuelle, donneraient un *cube*. Les octaèdres ainsi *tronqués* peuvent donc être regardés comme une combinaison de deux formes simples :

1° L'octaèdre, qui est dans la figure la forme *dominante ;*

2° Le cube, dont les faces *modifient* les angles de cet octaèdre.

Les mêmes substances se présentent aussi sous la forme de cristaux cubiques, dont les angles sont tronqués par des facettes également inclinées

sur les trois faces adjacentes. L'inclinaison sur les trois arêtes de l'angle solide est aussi la même, et comme ces arêtes sont parallèles aux axes, chaque facette est également inclinée sur les trois axes; d'après cette condition, on obtiendrait un octaèdre si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle. Ces cristaux (pl. I, fig. 11) sont donc une combinaison du *cube*, forme *dominante*, avec l'octaèdre.

On rencontre des cristaux octaédriques (fluorure de calcium, spinelle, cuivre oxydulé (pl. I, fig. 12), dont les douze *arêtes* sont remplacées par des plans également inclinés sur les faces adjacentes. Ces plans, qui forment *troncature* sur les arêtes, vont rencontrer deux des axes à la même distance, et sont parallèles au troisième ($a : a : \infty a$). Si on les prolongeait jusqu'à intersection mutuelle, on obtiendrait un dodécaèdre. Un octaèdre dont les douze arêtes sont remplacées par des modifications tangentes est donc une combinaison de l'octaèdre et du dodécaèdre.

On comprend, d'après les exemples précédents, ce qu'il faut entendre par la combinaison de deux ou d'un plus grand nombre de *formes simples*. De plus, chaque forme simple conservant dans la combinaison sa position et sa symétrie par rapport aux axes, on conçoit que les *modifications doivent être symétriques.*

La symétrie de la forme extérieure est mise en évidence par les phénomènes qui dépendent de la cohésion (dureté des faces, clivage), et aussi par ceux qui se rapportent à la marche de la lumière.

Les cristaux du système cubique se comportent en général comme des milieux homogènes, lorsqu'ils sont traversés par un rayon lumineux, et ne lui font éprouver que la réfraction simple.

On doit remarquer que la symétrie extérieure des cristaux de ce système n'entraîne en aucune façon l'égalité dans les dimensions des faces d'une même forme simple.

Il arrive souvent que ces faces acquièrent, soit par accident et par suite de la position du cristal au moment de sa formation, soit pour toute autre cause, un développement très différent; mais dans toutes ces variations apparentes l'inclinaison mutuelle des facettes reste constante (1).

Ainsi, l'angle de deux faces de l'octaèdre, qui se coupent suivant une de ses arêtes, est de 109° 28′; pour le cube, cet angle est de 90°, et pour le dodécaèdre il est de 120°.

Les inclinaisons des facettes dans les quatre autres formes simples peuvent être déterminées par le calcul, lorsqu'on connaît les coefficients m et n.

Ces coefficients peuvent avoir des valeurs numériques différentes; mais

(1) Il faut donc bien comprendre que dans la notation on indique, non les trois distances réelles et absolues auxquelles les faces vont couper les axes, mais le rapport de grandeur qui existe entre elles; ($a : a : 3a$) représentera toujours un octaèdre pyramidé, quelle que soit la valeur de a.

il résulte de la théorie d'Haüy, et l'expérience prouve que ce sont toujours des nombres simples, tels que 1, 2, 3, etc. Une loi semblable se reproduira dans tous les systèmes de cristallisation.

On trouve aussi facilement l'inclinaison mutuelle des faces qui, dans une combinaison, appartiennent à des formes simples différentes. Réciproquement, quand l'observation a fait connaître les angles, la trigonométrie ou la géométrie analytique conduisent à la valeur des *paramètres* qui déterminent la position de chacune des facettes.

Formes hémiédriques.

Deux formes susceptibles de se combiner appartiennent au même système cristallin. Or, parmi les cristaux de *cuivre gris*, on en rencontre avec la forme (pl. I, fig. 13), et, parmi ceux du borate de magnésie, on en trouve de la forme (pl. I, fig. 14).

Dans les unes et dans les autres, les faces *s* sont au nombre de quatre. Si elles se répétaient dans les huit angles trièdres formés par les intersections des trois axes, on devrait y reconnaître l'octaèdre.

Ici les facettes alternatives ont disparu. En prolongeant jusqu'à intersection mutuelle celles qui subsistent, on forme un *tétraèdre* régulier qui se présente aussi isolé. Ce tétraèdre est une forme dissymétrique qu'on rattache au système régulier, en le faisant dériver de l'octaèdre par la suppression des faces alternatives (pl. I, fig. 15).

Cette forme n'a que la moitié du nombre des faces de l'octaèdre dont elle dérive ; pour ce motif, on la désigne, ainsi que les formes obtenues par un procédé semblable, sous le nom de *formes hémiédriques*. Sa notation est $1/2\ (a : a : a)$.

On rencontre encore quelques cristaux *hémiédriques* dont les formes se rattachent d'une manière analogue à l'une des formes simples du système. Tel est, par exemple, le dodécaèdre pentagonal (pl. I, fig. 16), qu'on appelle aussi *pyritoèdre*, parce qu'il est une forme fréquente de la pyrite.

Les faces de ce solide sont des pentagones symétriques ; il ne faut donc pas le confondre avec le dodécaèdre régulier. On le fait dériver par hémiédrie du cube pyramidé.

Les formes complètes, ou qui ne sont pas hémiédriques, sont désignées par opposition sous le nom de *formes homoédriques*.

(Pour l'explication physique de l'hémiédrie, nous renvoyons à un Mémoire de M. Delafosse sur les formes hémiédriques.)

Deuxième système. — Système tétragonal, ou système du prisme à base carrée.

Ce système est caractérisé par trois axes qui se coupent à angles droits ; deux de ces axes sont de même espèce, le troisième est d'espèce différente. Nous allons appliquer cette définition à un octaèdre droit à base

carrée, forme qu'on peut prendre pour la forme fondamentale du second système.

En examinant différents cristaux de molybdate de plomb ou de tungstate de plomb qui se rencontrent en octaèdres (pl. II, fig. 1), il est facile de reconnaître que ces octaèdres ne sont pas réguliers. En effet, les angles de P avec P′,

de P′ avec P″,

de P″ avec P‴,

de P^{iv} avec P^{v},

sont de 90° 40′, tandis que l'inclinaison des faces P sur P^{iv},

P′ sur P^{v}, etc.,

est de 131° 30′. En se fondant sur ces remarques, on peut démontrer par le calcul que les axes AA′, BB′ contenus dans le plan horizontal sont égaux, et que l'axe vertical CC′ est plus grand dans un certain rapport. Les faces sont des triangles isocèles, tandis que les faces de l'octaèdre régulier sont des triangles équilatéraux.

Il existe une symétrie complète autour d'un axe (qui est ici vertical); mais cette symétrie n'existe pas autour des deux autres. En d'autres termes, si l'on fait tourner le cristal autour de l'un des axes, les droites aboutissant aux sommets qui se présentent à l'observateur sont les arêtes d'angles dièdres parfaitement égaux; et en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des autres axes, on rencontre des angles dièdres différents.

Si l'on porte ensuite son attention sur les angles solides, on voit que chacun d'eux est formé de quatre angles plans. En appelant *angles solides semblables* ou *de même espèce* des angles solides formés par l'assemblage d'angles plans égaux, il est clair que les deux angles solides C et C′ sont semblables entre eux, et que les quatre angles A, A′, B, B′ sont aussi semblables entre eux et différents des angles C et C′. Par conséquent, lorsqu'on fait tourner le cristal autour de l'axe CC′, les angles solides qui se présentent à l'observateur sont tous semblables; en faisant, au contraire, tourner le cristal autour de l'un des deux autres axes, on rencontre des angles solides différents.

Si l'on joint par des droites les angles opposés de l'octaèdre qui sert de forme fondamentale, on voit que ces axes sont rectangulaires, que deux d'entre eux sont égaux, que le troisième n'est pas égal au deux autres; de sorte que chaque face va rencontrer deux des axes à une distance quelconque a, et le troisième à une autre distance c, laquelle n'a aucun rapport commensurable nécessaire avec a.

La notation de cette forme est donc $(a : a : c)$. L'axe c est désigné sous le nom d'*axe principal*, on le place dans une position verticale; les deux autres sont appelés *axes secondaires :* on tourne ordinairement l'un d'eux vers l'observateur. Les axes secondaires sont de même espèce, et l'axe

principal est d'espèce différente. On appelle *base*, la section du cristal faite par un plan mené par les axes secondaires. Dans l'octaèdre fondamental de ce système, la base est un carré.

Le rapport de grandeur de l'axe principal aux axes secondaires varie d'une série cristalline à l'autre; ainsi : pour le molybdate et le tungstate de plomb, ce rapport $= \sqrt{2,47}$, et pour le tungstate de chaux, il est $= \sqrt{1,1}$. Dans une même série, ce rapport est constant. Quelque variées que soient les formes dérivées, il forme entre elles un lien qui les ramène à une sorte d'unité. Il peut donc servir à distinguer les corps ou à les rapprocher, établir leur dissemblance ou leur *isomorphisme*.

Les formes simples du système tétragonal sont :

1° Les octaèdres à base carrée, savoir :

L'octaèdre fondamental $(a : a : c)$ (pl. II, fig. 1).

Les octaèdres à base carrée du premier ordre dont les faces rencontrent les axes secondaires aux mêmes points que celles de la forme fondamentale, et qui sont seulement plus aigus ou plus obtus $(a : a : mc)$.

m désigne ici des nombres simples, tels que 1, 2, 3, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$.

Les octaèdres à base carrée du *second ordre*, dont les faces formeraient troncatures sur les arêtes *terminales* (on appelle ainsi celles qui aboutissent aux sommets) des octaèdres du premier ordre.

Ces octaèdres ont exactement la même forme que les précédents; ils ne peuvent en être distingués que lorsqu'ils se présentent en combinaison, parce qu'alors on reconnaît que leurs faces sont placées autrement par rapport aux axes. Chacune d'elles est parallèle à l'un des axes horizontaux $(a : \infty a : mc)$.

On peut aisément faire dériver les octaèdres du premier et du second ordre de l'octaèdre fondamental par une construction analogue à celle que nous avons indiquée en parlant de la dérivation des formes dans le système régulier; seulement ici la construction ne doit pas se répéter, parce que la disposition des faces n'est la même qu'autour de l'axe principal.

2° Les faces terminales parallèles aux axes secondaires $(\infty a : \infty a : c)$.

Ces faces dérivent de l'octaèdre fondamental, en supposant que les axes secondaires croissent jusqu'à l'infini, sans cesser d'être égaux ; l'axe principal restant invariable, l'octaèdre se réduit à deux plans parallèles.

On ne trouve jamais les faces terminales isolées, mais toujours comme troncatures aux sommets des octaèdres (pl. II, fig. 2), ou comme bases des prismes droits à base carrée.

3° Les prismes droits à base carrée (pl. II, fig. 3) du premier ordre $(a : a : \infty c)$ et du deuxième ordre $(a : \infty a : \infty c)$.

Le prisme du premier ordre dérive de l'octaèdre, en supposant que l'axe principal augmente jusqu'à l'infini, les deux axes secondaires restant invariables; le prisme du second ordre dérive de la même manière de l'octaèdre du second ordre.

Ces prismes, construits comme l'indique la notation, seraient ouverts aux deux extrémités. On ne les rencontre jamais seuls. A leurs sommets se trouvent toujours, soit les faces terminales, soit des octaèdres. Il en est de même pour les formes simples suivantes.

4° Le di-octaèdre, formé de deux pyramides à 8 faces réunies, base à base ($a : na : mc$). Il ne se trouve jamais isolé. On le rencontre en combinaison : par exemple, dans l'idocrase.

5° Les prismes à 8 pans ($a : na : \infty c$).

Formes hémiédriques.

La pyrite de cuivre cristallise en tétraèdres irréguliers qui dérivent de l'octaèdre ($a : a : c$), comme le tétraèdre régulier dérive de ($a : a : a$).

Combinaisons des formes.

Nous donnons quelques exemples de formes cristallines complexes, avec la notation de chacune des formes simples qui en font partie.

Premier exemple. — Combinaison de l'octaèdre fondamental et du prisme droit du premier ordre.

Bi-arséniate ou biphosphate de potasse (pl. II, fig. 3). L'angle des pans du prisme est de 90°. C'est donc un prisme à base carrée.

L'inclinaison de deux des faces de la pyramide est de 122° 16′.

L'inclinaison d'une de ces faces sur l'un des pans du prisme est de 133° 12′. D'où il suit que l'inclinaison d'une face de la pyramide supérieure sur une face de la pyramide inférieure est de 2 (133° 12′ — 90°) = 86° 24′.

L'octaèdre, dont les arêtes *latérales* sont ici modifiées par les pans du prisme, est donc bien un octaèdre, symétrique seulement autour d'un axe parallèle aux arêtes du prisme.

On calculerait facilement le rapport de longueur de l'axe c aux axes a, on trouverait 0,664 ou $\sqrt{0,4409}$.

Le zircon se présente sous la même forme; l'axe vertical = $\sqrt{0,4101}$, en prenant la longueur des autres pour unité.

L'étain oxydé cristallise de même; son axe vertical = $\sqrt{0,434}$.

On a vu que le molybdate de plomb se rencontre en octaèdre; mais cet octaèdre est souvent modifié par le prisme droit et par les faces basiques (pl. II, fig. 4).

Deuxième exemple. — Dans le cyanure de mercure (pl. II, fig. 5), nous trouvons une combinaison de l'octaèdre fondamental P = ($a : a : c$), d'un octaèdre plus aigu du second ordre S = ($a : \infty a : 2 c$), et d'un prisme droit du second ordre M = ($a : \infty a : \infty c$) (1).

(1) On s'est borné à représenter dans la figure la moitié supérieure du cristal. Cela suffit; car, dans toutes les formes homoédriques, chaque face a une face

TROISIÈME EXEMPLE. — Sulfate d'argent et d'ammoniaques, éléniate d'argent et d'ammoniaque, chromate d'argent et d'ammoniaque (pl. II, fig. 6).

o Octaèdre à base carrée;
M Prisme droit du deuxième ordre;
d Prisme droit du premier ordre;
P Faces basiques.

$o : d = 127° 13'$ dans le sulfate (1);
$= 127° 16'$ dans le séléniate;
$= 127° 46'$ dans le chromate.

QUATRIÈME EXEMPLE. — Sulfate de nickel, séléniate de nickel, séléniate de zinc (pl. II, fig. 7 et 8).

$P : P' = 97° 4'$
$P : P'' = 138° 56'$ } dans le séléniate de nickel.

Dans le sulfate de nickel, $P : P'' = 139° 17'$;
Dans le séléniate de zinc, $P : P'' = 138° 53'$.
Dans la figure 8 (pl. II) :
P forme fondamentale $(a : a : c)$;
o octaèdre du deuxième ordre $(a : \infty a : c)$;
e prisme droit du deuxième ordre $(a : \infty a : \infty c)$;
g faces terminales $(\infty a : \infty a : c)$.

Les cristaux du second système cristallin ne sont point homogènes dans toutes les directions. Ils ont une élasticité variable qui détermine, d'une part, des inégalités dans les clivages, et, d'autre part, les phénomènes de la *double réfraction à un axe*. L'axe principal est l'axe de double réfraction.

Troisième système. — Système hexagonal ou rhomboédrique.

Les formes de ce système sont, comme celles du système tétragonal, parfaitement symétriques autour d'un axe principal. Mais elles en diffèrent en ce que leur contour présente 6, 12, 24 faces, tandis que, dans le dernier, on en trouve seulement 4, 8 ou 16.

On est conduit ainsi à les rapporter à quatre axes, dont trois sont égaux entre eux et se coupent dans un même plan sous des angles de 60°, tandis que le quatrième, de valeur différente, leur est perpendiculaire.

Les principales formes simples de ce système sont :

1° Le dodécaèdre hexagonal pris pour forme fondamentale (pl. II, fig. 9). Toutes ses faces sont des triangles isocèles; sa notation est

parallèle; et, dès lors, la forme du sommet supérieur fait connaître complétement celle du sommet inférieur.

(1) Pour éviter les longueurs, au lieu de dire : l'inclinaison de la face *o* sur la face $d = 127° 13'$, on écrit $o : d = 127° 13'$.

$(a : a : \infty a : c)$. C'est qu'en effet chacune des arêtes horizontales de ce dodécaèdre rencontre deux des axes à la même distance a, et est parallèle au troisième (pl. II, fig. 9).

Les dodécaèdres dérivés $(a : a : \infty a : mc)$ du premier ordre, et les dodécaèdres dérivés $(2a : a : 2a : mc)$ du deuxième ordre.

En menant par chacune des arêtes terminales d'un dodécaèdre du premier ordre un plan également incliné sur les deux faces qui contiennent l'arête, on obtient le dodécaèdre correspondant du second ordre. Chacune des faces de ce dodécaèdre coupe l'un des axes secondaires du dodécaèdre du premier ordre à une distance du centre égale à OA, et les deux autres axes secondaires à des distances OE, OF, doubles de OA (pl. II, fig. 10).

2° Les faces terminales basiques $(\infty a : \infty a : \infty a : c)$, qui sont parallèles au plan des trois axes secondaires. Elles n'existent jamais seules.

3° Les prismes à 6 pans du premier ordre $(a : a : \infty a : \infty c)$, les prismes du deuxième ordre $(2a : a : 2a : \infty c)$.

Ces prismes doivent toujours être limités, soit par des faces terminales, soit par des dodécaèdres.

Cette remarque s'applique aux formes suivantes :

4° Les didodécaèdres $(a : na : pa : mc)$.

5° Les prismes à 12 pans $(a : na : pa : \infty c.)$

Premier exemple. — Cristal de roche (pl. II, fig. 11), combinaison d'un prisme à 6 pans avec le dodécaèdre hexagonal.

Deuxième exemple. — Chaux phosphatée, plomb phosphaté (pl. II, fig. 12).

Dans ces deux substances, les angles correspondants sont égaux ; dans l'une et l'autre, on trouve pour la valeur de l'axe principal $\sqrt{0,54}$ en prenant pour unité celle des trois axes secondaires.

Formes hémiédriques.

Les formes *hémiédriques* de ce système se rencontrent plus fréquemment que les formes qui ont toutes leurs faces. Les principales sont :

1° Les rhomboèdres ;

2° Les scalénoèdres.

En supprimant les faces alternatives de la pyramide supérieure du dodécaèdre (pl. II, fig. 9) et les faces de la pyramide inférieure qui leur sont parallèles, et prolongeant les autres jusqu'à intersection mutuelle, on obtient le rhomboèdre (pl. II, fig. 13) (fer oligiste, carbonate de chaux, nitrate de soude), lequel est compris sous six faces qui sont des *rhombes*.

L'axe principal joint deux angles solides opposés, S, S, dont chacun est formé par la réunion de trois angles plans égaux, caractère qui n'appartient pas aux six autres angles solides. Les axes secondaires joignent les milieux des arêtes latérales opposées. Il faut remarquer que ces arêtes ne

sont pas dans un même plan; mais les trois axes secondaires sont égaux et contenus dans un même plan.

En supprimant dans le dodécaèdre les faces que nous avons conservées pour la construction précédente, et prolongeant jusqu'à intersection les faces que nous avons supprimées, on obtient un rhomboèdre en tout semblable au premier, et qui n'en diffère que par sa position relativement aux axes. On l'appelle rhomboèdre du deuxième ordre.

On désigne le rhomboèdre fondamental du premier ordre par

$$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : c),$$

celui du second ordre par

$$\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : c).$$

De ces rhomboèdres on peut faire dériver d'autres rhomboèdres plus aigus ou plus obtus. Leur notation est :

$$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : mc),$$
$$\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : mc).$$

Le rhomboèdre $\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : \tfrac{1}{2}c)$ est appelé *premier rhomboèdre obtus.*

$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : \tfrac{1}{4}c)$ représente le *deuxième rhomboèdre obtus;*

$\tfrac{1}{2}(a' : a' : \infty a' : 2c)$, le *premier rhomboèdre aigu ;*

$\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : 4c)$, le *deuxième rhomboèdre aigu.*

Les rhomboèdres se trouvent souvent combinés entre eux, avec les faces basiques et avec les prismes à 6 ou 12 pans.

Premier exemple. — Corindon (pl. II, fig. 15) rhomboèdre et faces basiques. Les faces basiques sont dominantes.

Sulfure de mercure (pl. II, fig. 15). Tantôt les faces basiques prédominent, tantôt le développement des faces est si égal, qu'on prendrait au premier aspect la combinaison pour un octaèdre.

Deuxième exemple. — Sulfophosphate de soude (pl. II, fig. 14).

C'est une combinaison d'un rhomboèdre avec son premier rhomboèdre obtus et avec les faces basiques qui sont très prédominantes.

Troisième exemple. — Argent antimonié sulfuré (pl. II, fig. 16).

Combinaison du rhomboèdre $\tfrac{1}{2}(a : a : \infty a : c)$ avec un prisme à 6 pans du deuxième ordre $(2a : a : 2a : \infty c)$.

Les *scalénoèdres* (pl. II, fig. 17) (carbonate de chaux) sont compris sous douze triangles scalènes. Ils dérivent, par hémiédrie, du didodécaèdre.

On les rencontre souvent combinés avec les rhomboèdres (pl. II, fig. 18) (carbonate de chaux), ou avec des prismes.

Les cristaux du système rhomboédrique offrent la double réfraction à un axe comme ceux du système tétragonal.

Le quartz a offert le premier les phénomènes de polarisation rotatoire que M. Biot a retrouvés depuis dans diverses dissolutions de sucre, d'acide tartrique, etc., dans l'essence de térébenthine.

On peut appliquer cette propriété à l'analyse des sucres.

Quatrième système. — Système rhombique, ou système prismatique rectangulaire droit.

Ce système est caractérisé par trois axes inégaux, perpendiculaires l'un sur l'autre.

L'octaèdre qui sert de forme fondamentale dans ce système est un octaèdre à base *rhombe* (pl. III, fig. 1 et 2) dont les axes rectangulaires n'ont aucun rapport de longueur nécessaire, ce qu'exprime la notation $(a:b:c)$. Telle est la forme du soufre cristallisé par voie de dissolution et du soufre natif. Pour cette substance on trouve :

$P : P' = 106° 38'$

$P : P_1' = 84° 58'$, P_1' est la face parallèle à P'''.

$P : P'' = 143° 17'$.

On peut faire dériver de l'octaèdre fondamental d'autres octaèdres qui seront encore à base rhombe.

1° *En prolongeant l'un quelconque des axes de manière à le rendre double, triple, et en laissant les deux autres constants.* On place, dans chacun des huit angles trièdres que les axes forment en se coupant, une facette qui va rencontrer ces droites aux trois distances :

	a	b	mc
ou	a	nb	c
ou	pa	b	c

et l'on obtient ainsi le nouvel octaèdre.

2° *En faisant varier à la fois, et indépendamment l'un de l'autre, deux des axes et en laissant le troisième invariable.* On achève la construction comme on vient de l'expliquer.

Si l'un des facteurs m, n, p, est infini, on tombe sur un prisme *vertical*, ou sur un prisme *horizontal ;* dans le dernier cas, on indique ordinairement si les arêtes de ce prisme sont parallèles à la plus grande ou à la plus petite des diagonales de la base, c'est-à-dire au plus grand ou au plus petit des deux axes horizontaux.

Si deux des facteurs m, n, p, sont indéfinis, on obtient deux faces parallèles entre elles et parallèles l'une et l'autre au plan des deux autres axes.

Ces faces, et les prismes que nous venons d'indiquer, n'existent jamais seuls. On rencontre toujours ces formes combinées entre elles ou avec des octaèdres.

Combinaison des formes.

Premier exemple. — Sulfate d'argent, séléniate d'argent, sulfate de soude anhydre, séléniate de soude anhydre (pl. III, fig. 2 et 3).

$$P \text{ octaèdre à base rhombe} \left\{ \begin{array}{l} P : P' = 135° 41' \\ P : P'' = 123° 43' \\ P' : P'' = 105° 42' \end{array} \right\} \text{dans le sulfate de soude.}$$

P : P' = 134° 22' dans le séléniate de soude;
= 136° 20' dans le sulfate d'argent;
= 135° 42' dans le séléniate d'argent.

d $(a : \infty b : \infty c)$;
n $(a : b : \infty c)$;
o $(a : b : \frac{1}{3} c)$.

Deuxième exemple. — Sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de nickel (1) (pl. III, fig. 4 et 5).

o Octaèdre fondamental $(a : b : c)$;
g Prisme vertical $(a : b : \infty c)$;
h Faces verticales isolées $(a : \infty b : \infty c)$;
f Prisme horizontal $(a : \infty b : c)$.

Troisième exemple. — Sulfate, séléniate, chromate, manganate de potasse (pl. III, fig. 6).

o $(a : b : c)$;
n $(\infty a : b : c)$;
M $(a : b : \infty c)$;
h $(\infty a : b : \infty c)$;
2*m* $(a : 2 b : \infty c)$;
g $(a : \infty b : \infty c)$.

Quatrième exemple. — Perchlorates et permanganates de potasse et d'ammoniaque (pl. III, fig. 7).

On trouve M : M = 103° 58' dans le perchlorate de potasse;
= 103° dans le permanganate de potasse;
= 102° 20' dans le perchlorate d'ammoniaque;
= 103° dans le permanganate d'ammoniaque;
l : *l* = 101° 19' dans le perchlorate de potasse;
= 101° 40' dans le permanganate de potasse;
= 102° 4' dans le perchlorate d'ammoniaque;
= 102° dans le permanganate d'ammoniaque.

Cinquième exemple. — Sulfate de baryte, de strontiane, de plomb (pl. III, fig. 8).

M Prisme horizontal parallèle à la plus grande diagonale $(\infty a : b : c)$;
O Prisme horizontal parallèle à la plus petite diagonale $(a : \infty b : c)$;
P Faces isolées verticales parallèles à la petite diagonale $(a : \infty b : \infty c)$.

Sixième exemple. — Carbonate de baryte (pl. III, fig. 9).

M Prisme vertical $(a : b : \infty c)$;
P Prisme horizontale $(a : \infty b : c)$;
h Faces isolées verticales $(a : \infty b : \infty c)$.

On trouve aussi ce corps, ainsi que le carbonate de strontiane, le car-

(1) Ce sulfate de nickel ne contient pas la même quantité d'eau que le sulfate qui cristallise dans le système tétragonal.

bonate de chaux (aragonite) et le carbonate de plomb, sous la forme (pl. III, fig. 10).

y Octaèdre à base rhombe ($a : b : c$).

Les autres faces sont les mêmes que dans la figure précédente.

Pour tous ces corps les valeurs des axes sont sensiblement les mêmes.

Les cristaux de ce système et des deux systèmes suivants jouissent de la double réfraction à deux axes.

Cinquième système. — Système monoklinoédrique. — Système prismatique rectangulaire oblique.

Les formes fondamentales de ce système sont les mêmes que les formes du système rhombique; on les rapporte comme celles-ci à trois axes inégaux, mais on ne peut plus prendre ces axes rectangulaires, et il en résulte un aspect entièrement différent, qu'un exemple fera mieux reconnaître.

En examinant la forme de l'oxalate neutre de potasse (pl. III, fig. 11), on y retrouve au premier abord la symétrie du système rhombique.

Les faces o et r formeraient un octaèdre ($a : b : c$);

Les faces m et n seraient ($\infty a : b : c$);

La face h serait ($\infty a : b : \infty c$);

Et la face b serait ($\infty a : \infty b : c$).

Mais dans cette hypothèse les angles de o et b, et de r et b', devraient être égaux ; on trouve :

$o : b = 106° 54'$;

$r : b' = 129° 10'$.

De même : $o : h = 113° 20'$;

$r : h = 129° 14'$.

Et ces angles devraient aussi être égaux si l'oxalate de potasse appartenait au système rhombique.

Admettons qu'on prolonge les faces o et r jusqu'à intersection, et qu'on supprime toutes les autres. L'octaèdre ainsi formé ne sera pas régulier; car l'angle $o : r'$ diffère de $o : r$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base carrée, car $o : r'$ diffère de $o : o$.

Ce ne sera pas un octaèdre à base rhombique, car l'angle $o : o$ diffère de l'angle $r : r$.

Si l'on joint les angles opposés par des droites, les trois axes ainsi menés sont inégaux, et de plus ne sont pas rectangulaires.

L'un d'eux est perpendiculaire sur le plan des deux autres qui se coupent sous un angle de 69° 5'. (Cette inclinaison des deux axes change d'une série cristalline à l'autre.) Pour regarder le cristal, on le place ordinairement de manière que l'un des deux axes obliques soit vertical, que l'autre axe oblique soit dans un plan vertical dirigé de l'avant à l'ar-

rière, et que par suite le troisième axe soit horizontal et dirigé de gauche à droite.

Les faces *o* et *r* de l'octaèdre vont rencontrer les axes à même distance, et néanmoins ne sont pas égales entre elles.

Il résulte de cette inégalité, ou dissymétrie, qu'une moitié d'octaèdre, par exemple les deux faces antérieures *o* et les deux faces postérieures qui leur sont parallèles, peuvent exister seules dans une combinaison, sans que l'autre moitié *r* y apparaisse nécessairement.

De même, et pour la même raison, les deux faces parallèles *m* peuvent exister sans que l'autre moitié du prisme horizontal formée par les faces *n* se présente en même temps.

Le cinquième système est donc caractérisé par l'apparition d'hémi-octaèdres, d'hémiprismes (d'où vient le nom d'*hémiprismatique* qu'on lui a quelquefois donné), souvent isolés, mais qui peuvent exister, comme dans l'oxalate de potasse, avec d'autres hémi-octaèdres, d'autres hémi-prismes, comme on l'a montré plus haut. On les distingue sans peine, même dans ce cas, des octaèdres et des prismes ordinaires.

D'après les observations précédentes, on reconnaîtra immédiatement que le soufre cristallisé par fusion (pl. III, fig. 12) appartient au cinquième système; car $M : P = 85° 54'$. Ainsi la base P n'est pas perpendiculaire sur les faces du prisme M. De plus, les faces antérieures *t* également inclinées sur P, et les faces postérieures *t* également inclinées sur P′, forment un hémi-octaèdre. Ces deux caractères suffisent pour montrer que les trois axes ne sont pas rectangulaires.

Enfin, les deux faces M sont également inclinées sur *d*, ce qui prouve qu'un plan bissecteur de l'angle de ces deux faces est perpendiculaire aux deux faces *d* et partage le cristal en deux parties symétriques. L'axe qui va de gauche à droite est donc perpendiculaire sur le plan des deux autres.

On remarque aussi, dans le même système, l'arséniate et le phosphate neutre de soude (pl. III, fig. 13);

L'acide tartrique (pl. III, fig. 14 et 15).

Sixième système. — Système triklinoédrique. — Système du prisme oblique non symétrique, ou à base de parallélogramme obliquangle.

Ce système est caractérisé par trois axes obliques et dissemblables.

De quelque manière qu'on mène un plan bissecteur dans une forme du sixième système, les deux moitiés ne sont pas symétriques.

Si l'on trouvait dans une combinaison huit facettes pouvant former un octaèdre, ces facettes devraient même être regardées comme formant quatre groupes distincts, dont chacun serait formé de deux faces parallèles entre elles.

Ces groupes sont distincts, puisque les faces de chacun d'eux sont

inégalement inclinées sur les trois plans menés par les axes, ou encore sur les faces terminales, les pans de prismes, etc.

On ne peut donc rapporter un pareil octaèdre, et les formes qui en dérivent, qu'à trois axes inégaux et obliques. La forme fondamentale sera toujours l'octaèdre dissymétrique dont nous venons de parler. On rencontrera rarement cet octaèdre entier ; souvent on trouvera un quart d'octaèdre, c'est-à-dire seulement deux faces parallèles : telle est, par exemple, la face P et la face qui est parallèle (pl. III, fig. 16).

Les formes simples sont ici, comme dans le système précédent, des octaèdres dérivés, des prismes, et des faces terminales.

Il faut remarquer que, dans ce système, tous les prismes seront des *hémiprismes*, tandis que dans le système précédent, les prismes parallèles à la diagonale oblique de la base apparaissent entiers. Exemple : les faces n dans l'acide tartrique, qui appartient au cinquième système, sont également inclinées sur les faces terminales supérieures et inférieures ; tandis que dans l'acide paratartrique (pl. III, fig. 16), on a :

$$\left.\begin{array}{l} s : b = 147°\,56' \\ p : b = 153°\,54' \end{array}\right\}$$
$$\left.\begin{array}{l} M : N = 129°\,51' \\ T : N = 152°\,54' \end{array}\right\}$$

Voyez encore les figures 17 et 18 (pl. III) qui représentent le quadroxalate de potasse.

DIMORPHISME, POLYMORPHISME.

On a cru, pendant longtemps, que les corps ayant la même composition chimique devaient *nécessairement* cristalliser de la même manière.

Cette règle, qui sert de base à la minéralogie, présente quelques exceptions, qui constituent le *dimorphisme* et le *polymorphisme*.

Il a été prouvé d'abord que l'aragonite et la chaux carbonatée, qui ont la même composition chimique, cristallisent sous deux formes incompatibles, appartenant à deux systèmes cristallographiques différents. Le carbonate de chaux a donc été considéré comme un corps dimorphe.

Ces observations se sont étendues à d'autres corps. Toutefois les substances qui peuvent affecter deux ou plusieurs formes incompatibles ne sont pas nombreuses, et constituent des exceptions aux règles qui établissent des relations constantes entre la forme cristalline et la composition chimique.

Les variations de forme que l'on observe dans une même substance, et qui sont assez profondes pour amener des changements de systèmes cristallins, entraînent quelquefois des différences dans toutes les propriétés physiques de cette substance : ainsi la dureté, la densité, l'éclat, la solu-

bilité, les caractères optiques, etc., peuvent éprouver aussi des modifications.

Voici la liste des principales substances dimorphes connues jusqu'à présent.

Soufre, carbone (diamant et graphite), oxyde de titane (rutile et brookite), fer oligiste, pyrite de fer (pyrite cubique, et pyrite blanche, cristallisant en prismes droits rhomboïdaux), chaux carbonatée (spath d'Islande, cristallisant en rhomboèdres, et aragonite, cristallisant en prismes droits rhomboïdaux), fer carbonaté, plomb carbonaté, acide arsénieux, oxyde d'antimoine, sulfate de magnésie, sulfate de zinc, sulfate de nickel, séléniate de zinc, séléniate de nickel, mellitate d'ammoniaque.

Les corps dimorphes peuvent facilement passer d'une forme à l'autre, sous l'influence de la chaleur : ainsi, lorsqu'on expose à une légère chaleur le sulfate de nickel qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux, et qu'on brise au bout de quelque temps ces cristaux, dont la forme extérieure n'est pas changée, on les trouve composés de petits octaèdres à base carrée. (M. MITSCHERLICH.)

VARIATIONS DES FORMES SECONDAIRES.

On doit à Beudant des observations intéressantes sur les causes qui peuvent déterminer des variations dans les formes secondaires qu'affecte un même corps en cristallisant. Ce savant a constaté d'abord que la température de la dissolution, surtout lorsqu'elle s'élève au-dessus de 100°, exerce une grande influence sur le mode de cristallisation d'un corps.

Ainsi, tandis qu'une dissolution d'alun, saturée à 100°, donne, en se refroidissant, des cristaux octaédriques, la même dissolution produit en vase clos, à des températures supérieures à 100°, des dodécaèdres réguliers ou des trapézoèdres.

L'état électrique d'une dissolution exerce une action sur la nature des formes d'un cristal.

L'introduction de corps étrangers dans une dissolution peut aussi modifier les formes cristallines : ainsi une dissolution d'alun pur, qui, par l'évaporation, donne des octaèdres, ne donne que des cubes, lorsqu'on y introduit de l'acide borique, des traces de carbonates alcalins ou terreux, de l'alumine en gelée, etc.

Il existe un grand nombre de sels qui présentent des modifications comparables à celles de l'alun, lorsqu'on fait varier la nature et la température de leur dissolution.

Les substances minérales cristallisées qu'on trouve dans la nature sont soumises aussi à des variations de formes qui paraissent dépendre des milieux où elles se sont produites, ce qui permet souvent de reconnaître

l'origine de certains minéraux à la simple inspection des formes cristallines qu'ils présentent. (BEUDANT.)

DÉTERMINATION DE LA FORME D'UN CRISTAL.

Pour déterminer exactement la forme d'un cristal, on cherche d'abord à reconnaître quelle est la forme primitive de ce cristal; l'examen attentif de l'ensemble des caractères de symétrie et de dyssymétrie qu'il présente suffit, en général, pour montrer à quel système cristallin il appartient.

Quand ce système est le système régulier, on définit complétement le cristal en énumérant les formes simples, dominantes ou secondaires, qui le composent; mais pour les autres systèmes, il faut connaître les axes de chacune de ces formes en grandeur et en direction. Ces données ne peuvent s'obtenir par des mesures directes; on les calcule, par des formules trigonométriques, en fonction des angles, qu'on peut mesurer immédiatement sur le cristal.

La forme générale des cristaux, même de ceux qui appartiennent au système régulier, est souvent tellement modifiée par le développement anormal de certaines faces, qu'on ne peut la reconnaître que par la mesure des angles. Nous ne citerons qu'un exemple très simple d'irrégularités de ce genre.

On rencontre souvent des cristaux d'alun avec la forme (pl. IV, fig. 1), qui est due à ce que deux faces alternatives de l'octaèdre et les deux faces qui leur sont parallèles ont pris plus de développement que les autres. Cet octaèdre, ainsi modifié, prend le nom d'*octaèdre cunéiforme*. D'autres fois, l'accroissement des cristaux d'alun s'arrête presque complétement sur deux faces parallèles et continue sur toutes les autres; de sorte que ces cristaux présentent la forme (pl. VI, fig. 2), qui ne paraît pas appartenir au système régulier; mais si l'on mesure les angles, on obtient pour chacun d'eux 70° 32′, ou son supplément, ce qui fait immédiatement reconnaître l'octaèdre régulier.

On mesure les angles que forment entre elles les faces des cristaux au moyen d'instruments appelés *goniomètres*. Nous décrirons les deux principaux.

Le *goniomètre par application* (pl. IV, fig. 3), souvent appelé *goniomètre de Haüy*, se compose d'un demi-cercle divisé et de deux alidades AB, CD, qui passent par son centre. L'une de ces alidades, AB, a une direction invariable et correspond au zéro de la division du limbe; l'autre, CD, est mobile autour du centre du cercle. Pour mesurer un angle dièdre, on applique une de ses faces sur l'alidade fixe, et l'on change la position du cristal en faisant mouvoir l'autre alidade jusqu'à ce qu'elle s'applique exactement sur la seconde face de l'angle dièdre. Cet angle est évidemment mesuré par l'écartement des deux alidades, dont on lit la valeur sur le

cercle divisé. Comme on opère le plus souvent sur des cristaux assez petits, les alidades portent des coulisses qui permettent de raccourcir autant qu'on veut les deux branches OA, OC, afin de faciliter le placement du cristal.

De plus, comme les cristaux font souvent partie d'un morceau de gangue ou d'une masse d'autres cristaux, les deux moitiés du demi-cercle gradué peuvent se rabattre l'une sur l'autre au moyen d'une charnière. L'application des alidades étant effectuée, on enlève le cristal et l'on ramène le quart de cercle à sa première position, où on le fixe à l'aide de la tige OT.

Pour obtenir avec cet instrument des mesures d'une certaine exactitude, il faut satisfaire à deux conditions assez difficiles à réunir : l'arête de l'angle qu'on veut mesurer doit être perpendiculaire au plan de l'instrument, et l'application des alidades sur les deux faces doit être très exacte.

Le *goniomètre de Wollaston*, ou *goniomètre à réflexion*, est un instrument susceptible d'une plus grande précision; sa construction repose sur le principe suivant.

Soit ABC (pl. III, fig. 19) la section faite dans le cristal par un plan perpendiculaire à l'arête de l'angle dièdre qu'il s'agit de déterminer; l'angle plan ABC mesure cet angle dièdre, c'est donc lui qu'il faut évaluer. M représentant une *mire* éloignée, si l'on place l'œil très près de AB, à 1 centimètre environ, on verra l'image de M réfléchie sur la face miroitante du cristal, dans le voisinage du point B; cette image paraîtra dans la direction BN, prolongement de OB. Si une autre mire N se trouve placée à peu près dans cette direction, on conçoit qu'on puisse arriver, en faisant tourner le cristal autour de l'arête qui se projette en B, à établir la coïncidence de l'image de M avec cette seconde mire. L'œil étant supposé immobile, admettons qu'on fasse tourner le cristal autour de l'arête B, de manière à amener la face BC dans la direction BC′; on verra l'image de M réfléchie sur la face BC dans le voisinage du point B; cette image viendra coïncider exactement avec la mire N vue directement, quand BC sera dans la position BC′, *prolongement* de AB. Donc, si l'on a un moyen de mesurer l'angle CBC′, qui a été décrit par la face AB du cristal, on aura le supplément de l'angle cherché ABC.

Voici comment le goniomètre de Wollaston réalise ces conditions. Cet instrument se compose d'un limbe de cuivre gradué sur sa tranche, et porté par un axe horizontal AA (pl. III, fig. 20 et 21) qu'on peut faire tourner au moyen de la virole A; l'axe AA est creux et porte dans son intérieur un autre axe *aa* qu'il entraîne avec lui quand on tourne la virole A, mais qu'on peut faire mouvoir isolément en tournant la virole *a*. Le cristal est fixé avec de la cire molle sur une petite lame de cuivre *o* fixée à un système de plusieurs pièces à mouvements rectangulaires porté

par l'axe *aa*, et qui permet de faire varier la position du cristal dans toutes les directions et d'une quantité aussi faible qu'on le désire.

On choisit pour mires deux lignes horizontales d'un édifice éloigné de 60 à 80 mètres, par exemple, la crête d'un toit se détachant sur le ciel et une arête d'une fenêtre du rez-de-chaussée. Le plan du limbe doit être parfaitement vertical ; on y arrive en l'alignant sur les lignes verticales que présente l'édifice.

Il faut, de plus, que le plan du limbe soit perpendiculaire aux lignes de mire et que l'arête de l'angle dièdre soit parallèle à ces mêmes lignes. On satisfait à cette double condition de la manière suivante. On place d'abord le plan du limbe et l'arête du cristal à peu près dans les positions qu'ils doivent occuper; puis on fait varier la position du cristal jusqu'à ce que l'image de la mire supérieure, vue par réflexion dans l'une des faces, soit parallèle à la mire inférieure vue directement; cela prouve déjà que cette face est perpendiculaire au plan du limbe. On répète la même opération pour l'autre face, et l'on conçoit qu'on n'obtiendra le parallélisme qu'autant que cette autre face sera perpendiculaire au plan du limbe, et que ce plan sera perpendiculaire aux lignes de mire.

Le cristal étant ainsi placé, on tourne la virole A de manière à amener le zéro du limbe à coïncider avec le zéro d'un vernier que porte un bras fixe P ; puis on tourne la virole *a* jusqu'à ce que l'image de la mire supérieure vue par réflexion dans l'une des faces coïncide avec la mire inférieure vue directement ; on tourne alors la virole A jusqu'à ce que la même coïncidence s'établisse pour l'image de la mire supérieure vue par réflexion dans l'autre face ; l'angle dont le limbe a tourné est indiqué par la graduation, c'est le supplément de l'angle cherché. Souvent l'instrument est gradué de manière à donner directement cet angle.

Le goniomètre de Wollaston permet de mesurer avec précision les angles des plus petits cristaux, pourvu que leurs faces soient suffisamment miroitantes. Cet avantage est d'autant plus précieux, que les petits cristaux sont toujours les plus réguliers. Quand les faces des cristaux ne réfléchissent pas assez nettement la lumière, on est obligé de recourir au goniomètre par application.

NOTIONS ÉLÉMENTAIRES DE GÉOLOGIE (1).

L'étude des propriétés de chacune des substances minérales qui entrent dans la composition de l'écorce du globe constitue la branche des sciences naturelles qui a reçu le nom de *Minéralogie*. La *Géologie*, au contraire, s'occupe de la description des grandes masses, composées de diverses espèces minérales, qui constituent les parties connues de la croûte terrestre; elle établit l'ordre de superposition de ces masses minérales; elle recherche la manière d'être des minéraux utiles, afin de guider les mineurs dans leurs explorations et leurs travaux; enfin, elle étudie tous les phénomènes qui se rapportent à la constitution du globe, pour déduire de cet examen l'histoire des révolutions dont il a été le théâtre.

La terre présente la forme d'une sphère renflée à l'équateur et aplatie vers les pôles; le rayon de l'équateur est de 6,376,851 mètres, et l'aplatissement d'environ 1/305. Le calcul et l'observation ont démontré que la densité moyenne de la terre est environ cinq fois plus grande que celle de l'eau, c'est-à-dire près du double de la densité moyenne de la partie de l'écorce solide que nous connaissons. Ces deux faits portent à admettre que toute la masse du globe a été primitivement fluide, et que, en vertu de la gravité, les matières qui la composent ont dû se ranger, les plus denses au centre, les plus légères à la surface: c'est ainsi qu'à la surface de la terre nous voyons l'air, l'eau et l'écorce minérale disposés concentriquement et dans l'ordre de leurs densités.

L'*atmosphère* est la couche d'air qui environne le globe terrestre. Cette couche n'aurait que 8 kilomètres d'épaisseur si sa densité était constante; comme celle-ci diminue avec l'intensité de la pesanteur, à mesure que l'on s'éloigne du centre de la terre, cette épaisseur est réellement d'environ 6 myriamètres.

Les *eaux* couvrent près des trois quarts de la surface de la terre, et leur évaporation spontanée alimente les nombreux cours d'eau qui sillonnent l'écorce du globe; ce sont elles qui ont joué et qui jouent encore le principal rôle dans la formation des terrains de sédiment et de transport.

L'*écorce minérale* du globe est la partie dont l'étude est la plus importante, et dont nous allons nous occuper exclusivement : les masses minérales qui constituent cette écorce portent le nom de *roches*. Ce nom s'applique aux masses minérales non agrégées, comme les sables, aussi bien qu'aux masses compactes, comme les granites.

(1) Plusieurs parties de la chimie exigeant des connaissances de géologie, nous avons cru devoir présenter dans un chapitre à part quelques notions élémentaires de cette science.

Différentes espèces de roches.

Les *roches simples* ont une composition chimique constante sur une certaine étendue : tels sont les bancs de quarz compacte ou *quarzite*, les diverses roches calcaires, la chaux sulfatée, le sel gemme, certains minerais de fer, les combustibles minéraux, les argiles et les marnes qui forment le passage aux roches composées.

Les *roches composées*, considérées en masse, présentent également une certaine constance de composition que nous pouvons appeler mécanique, c'est-à-dire que l'ensemble d'une même masse présente un mélange mécanique des mêmes minéraux et dans les mêmes proportions. Les roches composées sont dites *granitoïdes*, lorsqu'elles sont formées de minéraux cristallisés; *porphyroïdes*, lorsqu'elles sont composées d'une pâte compacte dans laquelle sont disséminés des cristaux contemporains; *amygdaloïdes*, si ces cristaux sont remplacés par des noyaux ou amandes d'une couleur différente de celle de la pâte. Les roches composées de fragments de roches plus anciennes réunies par un ciment quelconque portent le nom de roches *arénacées :* ce sont des *brèches*, si les fragments sont anguleux ; des *poudingues* ou des *conglomérats*, s'ils sont arrondis et assez gros ; enfin si ces fragments sont à la fois arrondis et très petits, ils forment les *grès*, qui passent par degrés insensibles aux *argiles*, dans lesquelles les fragments élémentaires sont tellement ténus, que la roche produite par leur réunion devient homogène.

Roches granitoïdes.

La plus répandue des roches granitoïdes est le *granite*, qui est formé d'un mélange de quarz, de feldspath et de mica, à l'état cristallin. Le quarz est ordinairement en grains blancs ou gris ; le mica, en lames noires, brunes, vertes ou argentines ; le feldspath est blanc ou rose ; beaucoup de granites contiennent à la fois deux feldspaths de couleur différente.

Les lames de mica sont quelquefois déposées parallèlement à une même direction, de manière à donner un aspect rubané à la roche, qui prend alors le nom de *gneiss*.

Lorsque le quarz, au lieu d'être en grains, est cristallisé, et que le mica manque complétement, la roche prend le nom de *granite graphique*, ou de *pegmatite*. L'argile nommée *kaolin*, matière première de la fabrication de la porcelaine, résulte le plus souvent de l'altération de cette dernière roche.

L'*hyalomicte*, ou *greisen*, au contraire, est un granite qui ne contient presque pas de feldspath.

Dans certains granites le mica est remplacé par du talc ; le granite

prend alors le nom de *protogyne;* si cette roche devient rubanée, elle constitue le *gneiss talqueux*.

Dans d'autres granites, au contraire, le mica est remplacé par de l'amphibole d'un beau vert, et il s'y trouve ordinairement deux feldspaths blanc et rouge; il en résulte une roche très belle connue sous le nom de *syénite*.

Roches porphyroïdes.

Les porphyres sont composés d'une pâte feldspathique ordinairement rougeâtre, englobant des cristaux de feldspath. Lorque la pâte renferme aussi des grains ou des cristaux de quarz bipyramidé, la roche prend le nom de *porphyre quarzifère*. Lorsque la pâte devient terreuse, la roche passe aux *porphyres argileux*. Lorsque les cristaux disparaissent, la roche prend le nom de feldspath compacte, ou *pétrosilex*, et de feldspath résinite, ou *pechstein*, si la pâte prend en outre un éclat résineux.

Roches trachytiques.

Les *trachytes* sont des roches composées de feldspath orthose vitreux en petits cristaux, formant une pâte âpre au toucher, remplie de cellules tapissées de petits cristaux, et souvent associée à du feldspath albite.

La présence du quarz en grains ou en cristaux dans les trachytes constitue les *porphyres trachytiques*, analogues aux porphyres quarzifères.

La *dômite* est une variété particulière de trachyte à grains très fins, friable et très âpre au toucher, qui forme une partie du Puy-de-Dôme et des sommets environnants.

Les terrains trachytiques sont associés, dans quelques localités, avec des roches vitreuses, grises ou verdâtres et globuleuses, qui portent les noms de *perlites* ou *perlstein*, avec une roche vitreuse, à cassure conchoïde, d'un vert noirâtre très foncé, dite *obsidienne :* la pierre ponce est de l'obsidienne devenue fibreuse par le passage d'une multitude de bulles qui l'ont traversée verticalement.

Enfin, on doit rapporter aux roches trachytiques la *phonolite*, ou *klingstein*, roche à la fois tabulaire et schisteuse, à cassure esquilleuse, remarquable par sa grande sonorité.

Roches amphiboliques.

Les *diorites* sont des roches composées d'amphibole vert ou noir, et de feldspath albite lamelleux en cristaux ordinairement maclés, présentant alors un angle rentrant obtus. Quand ces cristaux sont disséminés dans une pâte verdâtre, la roche est un *porphyre dioritique :* c'est à cette

classe qu'appartiennent en général les *ophites*, ainsi que les *amygdaloïdes* et les *variolites*, qui sont pour la plupart des *diorites amygdaloïdes*.

Par la disparition des cristaux d'albite, les diorites passent aux *amphibolites* qui sont généralement schisteuses, et qui, lorsqu'elles sont compactes, prennent le nom de *cornéennes*, ou *aphanites*.

Roches pyroxéniques.

La *dolérite* est composée de pyroxène vert ou noir et de feldspath chatoyant ou labrador; à l'état porphyroïde, elle constitue les *mélaphyres*.

Les *basaltes* diffèrent des mélaphyres en ce que la pâte ne renferme pas de cristaux isolés de labrador, et sont ordinairement caractérisés par la présence de grains cristallins de péridot, d'un jaune verdâtre. Les *trapps* sont des roches compactes et noirâtres comme les basaltes, mais dont les éléments sont indiscernables.

La *lherzolite* est une roche à cassure esquilleuse, formée exclusivement de pyroxène d'un vert assez clair.

Roches hypersthéniques, diallagiques, etc.

L'*hypérite* est une roche composée de feldspath labrador et d'hypersthène : c'est, à proprement parler, une espèce de dolérite.

L'*euphotide* est une roche composée de diallage et de feldspath compacte ou jade.

La *serpentine* seule forme souvent des masses considérables dans le sein de la terre.

Roches micacées.

schiste micacé, ou *micaschiste*, est une roche schisteuse composée de quarz et de mica, qui passe par degrés insensibles au gneiss.

Roches talqueuses.

Le *schiste talqueux* est une roche schisteuse composée de quarz et de talc, qui est fréquemment associée à des roches verdâtres connues sous le nom de *chlorite, pierre ollaire*, etc.

Roches de quarz.

Le quarz compacte, ou *quarzite*, forme des couches puissantes dans certains terrains; lorsqu'il est noir, il prend le nom de quarz lydien, ou *kieselschiefer*.

Le quarz *silex* se trouve surtout en rognons dans les terrains de craie.

Roches calcaires.

Les roches calcaires sont très répandues sur la surface du globe, et présentent un grand nombre de variétés, dont les principales sont :

Les *calcaires saccharoïdes*, ou *marbres statuaires*, cristallins, généralement blancs ou peu colorés.

Les *calcaires compactes*, qui fournissent des marbres d'ornements, des pierres lithographiques, etc., ont une cassure esquilleuse, conchoïde ou terreuse, et sont fréquemment colorés en jaune, rouge, gris ou noir, par des oxydes de fer ou des matières bitumineuses.

Les *calcaires oolithiques*, très abondants dans quelques formations secondaires, ont reçu ce nom parce qu'ils sont formés de petits grains ronds soudés ensemble, offrant une certaine analogie avec des œufs de poisson.

Les *calcaires crayeux* sont blancs, terreux, friables et très abondants dans les terrains crétacés.

Les *calcaires siliceux* sont blancs, compactes, et se trouvent surtout dans les terrains tertiaires.

Les *calcaires bitumineux* sont compactes, terreux, plus ou moins colorés en brun, et exhalent une forte odeur de bitume.

Les *calcaires marneux* sont des calcaires terreux, intimement mélangés d'argile, qui se délitent facilement à l'air ; lorsqu'ils contiennent la moitié environ de leur poids d'argile, ils passent aux *marnes*.

Toutes les roches calcaires indiquées ci-dessus font une vive effervescence à froid avec les acides.

Enfin, nous rangerons parmi les roches calcaires la *dolomie*, qui est un carbonate double de magnésie et de chaux.

Laves.

La composition n'est pas le seul fait qui imprime aux masses minérales des caractères assez nets et assez constants pour justifier des dénominations particulières. Quelquefois certains modes de formation donnent aux roches un caractère indélébile, quelle que soit du reste leur composition : telles sont les roches volcaniques actuelles ou laves, et les roches arénacées.

Les *laves*, très fluides au moment de leur épanchement sur les contreforts des volcans, se présentent pour cette raison en nappes généralement assez minces, bulleuses, scoriacées, étirées, quelquefois même tordues. Quand elles sont très bulleuses, on les appelle *scories ;* ce sont des *lapilli* lorsqu'elles se présentent en petits fragments, et des *cendres* quand elles sont en poussière fine.

Roches arénacées.

Nous avons vu plus haut que, relativement à leur structure, les roches arénacées se divisent en brèches, poudingues ou conglomérats, grès, argiles et marnes. Voici les plus importantes de ces roches sous le rapport de la composition :

La *grauwacke* est une roche à grains en général assez fins, composée de fragments de roches anciennes, quarz, granite, porphyre, schistes argileux et micacés, réunis par un ciment de schiste argileux ou d'argile. Cette roche, grise ou rouge, appartient aux terrains de transition ; elle renferme souvent assez de mica pour devenir schisteuse, et prend alors le nom de *psammite*.

Le *grès houiller* est analogue à la grauwacke ; il est seulement à grains plus grossiers, et son ciment est toujours terreux.

Le *grès rouge* se compose de galets de roches anciennes empâtées dans un ciment argileux et sablonneux, coloré par de l'oxyde rouge de fer.

Le *grès bigarré* à grains fins, à ciment sablonneux et ferrugineux, renfermant quelquefois des noyaux assez gros de quarz, est ordinairement bigarré de rouge et de gris verdâtre.

Le *grès vert*, composé de grains siliceux réunis par un ciment le plus souvent calcaire ou marneux, est placé à la partie inférieure du terrain crétacé, et se fait remarquer par la grande quantité de points verts qu'il renferme.

Le *grès de Fontainebleau*, placé à la séparation des terrains tertiaires inférieur et moyen, est composé de grains siliceux réunis par un ciment calcaire ou siliceux.

La *molasse* est une roche des terrains tertiaires les plus récents, composée de galets de quarz, de paillettes de mica, de particules d'argile, de débris et de moules de coquilles agglomérés par un ciment calcaire.

L'*arkose* est un grès composé d'éléments de feldspath et de quarz, que l'on rencontre fréquemment à la séparation des terrains cristallins et des terrains sédimentaires.

Les *marnes* et les *argiles*, étant le produit de dépôts boueux, existent dans presque tous les terrains.

D'après ce que nous venons de dire, on voit que l'on peut diviser les roches en deux grandes classes.

Les premières, d'une composition chimique généralement simple, telles que les calcaires, les grès, les argiles, se présentent en couches régulières qu'on peut subdiviser en assises plus ou moins épaisses. Leur nature et leur stratification dénotent évidemment l'action sédimentaire des eaux : en effet, les unes, telles que les argiles, les sables coulants ou agglutinés, les grès, les poudingues, ont été visiblement formées par voie de transport mécanique ; les autres, telles que les calcaires et les tufs siliceux, de même nature que les dépôts actuellement formés par les sources minérales, ont dû nécessairement être déposées par voie chimique au fond

d'un liquide qui les tenait en dissolution. Les roches de cette première classe ont reçu le nom générique de roches *sédimentaires*, *neptuniennes* ou *stratifiées:* elles englobent souvent des débris organiques, végétaux ou animaux, réduits à l'état *fossile*, c'est-à-dire dont la substance propre a été détruite et remplacée par des substances minérales.

La seconde classe comprend les roches analogues, par leurs caractères minéralogiques et par la forme des masses qu'elles constituent, aux laves vomies par les volcans modernes. Ces roches sont cristallines, rarement stratifiées, et affectent des formes massives; elles renferment des minéraux que l'on retrouve non seulement dans les produits volcaniques, mais encore dans les fourneaux de nos usines; souvent elles ont produit, au contact des roches sédimentaires qu'elles traversent, des altérations analogues à celles qui résultent d'une forte chaleur. On les désigne sous les noms de roches *cristallines*, roches *non stratifiées*, roches *ignées*, roches *plutoniennes* ou d'*épanchement*.

Les dépôts sédimentaires sont assez souvent horizontaux, cependant on les voit, en beaucoup de pays, disloqués et inclinés; de plus, leur élévation, dans plusieurs chaînes de montagnes, démontre qu'ils ont dû être soulevés. Ces soulèvements de certaines parties du globe, qui n'ont pu avoir lieu sans de grandes perturbations dans la distribution des eaux à la surface, se lient en outre à des éruptions ignées. Il y a donc en géologie trois séries de faits très distincts, savoir : 1° les dépôts par sédimentation; 2° les émissions de roches ignées; 3° les soulèvements ou oscillations de la croûte du globe.

1° TERRAINS SÉDIMENTAIRES.

Le caractère spécial et distinctif des terrains de la série sédimentaire est la stratification, c'est-à-dire la division en couches. Chacune de ces couches est elle-même généralement subdivisée en assises, ou lits distincts par des variations de couleur, de texture ou de composition, et dont les plans de séparation sont parallèles à ceux de la couche. Cette stratification est un fait inhérent à l'origine des dépôts sédimentaires; un dépôt formé dans les eaux, soit par précipitation mécanique, soit par précipitation chimique, doit nécessairement se faire par lits successifs et parallèles.

L'horizontalité des couches est une autre conséquence nécessaire du mode de formation des dépôts sédimentaires, bien qu'elle semble contredire un grand nombre d'observations. On voit donc que, toutes les fois que la stratification d'un dépôt sera sensiblement inclinée, ce dépôt aura été dérangé de sa position primitive. Le fait de ces dislocations devient, d'ailleurs, évident par les divergences qui se manifestent fréquemment dans la stratification des masses sédimentaires superposées. Ainsi, lorsque

les plans de stratification des diverses couches sont parallèles, on dit que la stratification est *concordante*, et l'on peut supposer que leur ensemble a été déposé dans les mêmes eaux ; mais lorsque cet ensemble présente une ou plusieurs séries de couches dont les surfaces de séparation sont diversement inclinées les unes par rapport aux autres, on dit que la stratification est *discordante*, et l'on doit nécessairement admettre que ces divers dépôts discordants ont été séparés les uns des autres par des mouvements de la croûte du globe, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à des formations distinctes.

La silice, le calcaire et l'argile, tantôt purs, tantôt mélangés entre eux, constituent la presque totalité des dépôts sédimentaires ; ces couches alternent avec des roches de transport ou d'agrégation, et quelques autres substances beaucoup moins répandues, telles que le carbone, le gypse et certains minerais de fer. Une composition aussi simple semble s'opposer à la distinction des divers terrains sous le rapport minéralogique. Il existe cependant des caractères différents pour une même roche dans ses diverses positions géologiques, qui sont faciles à saisir lorsqu'on considère l'ensemble du terrain, en faisant abstraction de toutes les exceptions de détail. Ainsi les calcaires inférieurs, compactes, esquilleux ou saccharoïdes, souvent caractérisés par la présence du mica, du diallage, du carbone, etc., se distinguent sans peine des calcaires compactes, lithographiques, oolithiques ou crayeux des formations suivantes, qui eux-mêmes ne peuvent être confondus avec les calcaires grossiers, siliceux ou marneux des terrains de sédiment supérieurs. Les grès et les argiles présentent des différences analogues. La présence et l'abondance plus ou moins considérable du carbone, du sel gemme, de la chaux sulfatée, etc., donnent souvent des indications très précises sur l'âge et la nature du terrain qui les renferme. En un mot, les caractères minéralogiques considérés isolément ne suffisent pas pour faire reconnaître un terrain ; leur ensemble peut seul en indiquer la nature.

Les débris organiques que renferment si fréquemment les dépôts sédimentaires donnent aussi des indications très précieuses pour les explorations géologiques, bien que le nombre des fossiles que l'on peut regarder comme caractéristiques, c'est-à-dire comme appartenant exclusivement à une formation, soit très restreint ; mais il en est des fossiles comme des autres animaux : c'est surtout en considérant leur ensemble qu'on peut arriver à de justes appréciations.

Du reste, la superposition et la continuité des couches sont les seuls caractères que l'on puisse regarder comme infaillibles pour les formations sédimentaires. Les caractères minéralogiques et zoologiques ne viennent qu'en seconde ligne ; mais s'ils sont nettement tranchés et d'un accord constant dans leurs indications, il en résulte des données que l'on peut également considérer comme certaines.

Une *formation* sédimentaire est, d'après ce que nous venons de dire, l'ensemble des couches déposées dans l'intervalle de temps qui a séparé deux révolutions successives du globe.

Les caractères distinctifs d'une formation indépendante sont :

1° Les caractères de gisement et de stratification : une formation indépendante peut reposer presque indistinctement sur toutes celles qui l'ont précédée, et présente avec elles, ainsi qu'avec les formations récentes qui la recouvrent, des discordances de stratification plus ou moins fréquentes.

2° Les caractères de composition: car, malgré les nombreuses anomalies qui peuvent se présenter, une formation a presque toujours des caractères de composition qui lui sont propres, soit qu'ils résultent de la nature même des roches constituantes, soit qu'ils proviennent de substances accidentelles, surtout quand on considère cette formation dans des pays assez rapprochés.

3° Les caractères organiques, soit qu'ils résultent de la présence de certains fossiles qui se rencontrent spécialement dans cette formation ou qui s'y trouvent avec une abondance caractéristique, soit qu'ils proviennent de l'absence totale de ceux qui caractérisent les formations voisines.

En général, deux formations superposées sont distinctement séparées l'une de l'autre, même lorsque leur stratification est concordante, si elles ne se suivent pas immédiatement dans l'échelle géognostique. Dans ce cas, les caractères précédents se modifient nettement à partir d'une ligne déterminée. Mais il n'en est pas généralement ainsi pour deux formations consécutives ; on voit alors les couches supérieures de l'une alterner avec les couches inférieures de l'autre, et les caractères minéralogiques et géologiques se fondre et se modifier graduellement, de telle sorte qu'il n'y a changement complet qu'en faisant abstraction d'un ensemble de couches plus ou moins considérable.

Les formations se subdivisent en étages qui peuvent différer entre eux par une composition tout à fait distincte, ou seulement par l'inégal développement de certaines roches. Ces étages peuvent se diviser eux-mêmes en assises et les assises en couches.

La dénomination de *terrain* a une acception plus large que celle de formation. Un terrain peut comprendre plusieurs formations qui seront réunies entre elles par des analogies plus ou moins marquées, de telle sorte que les terrains représentent les intervalles qui se sont écoulés entre les grandes révolutions du globe ; tandis que les formations qui subdivisent ces intervalles seront isolées entre elles par des révolutions qui, sans modifier aussi complétement la configuration des mers et des masses continentales, auront cependant amené des discordances de stratification, la génération de roches différemment caractérisées et des changements notables dans la série organique.

Si l'on cherche à établir dans la série sédimentaire les plus larges sub-

divisions possibles, on reconnaît que deux terrains paraissent plus propres que tous les autres à remplir ce rôle d'horizons géognostiques. Le premier est le terrain houiller, caractérisé par une quantité considérable de carbone, par un grand développement de roches arénacées et par des débris organiques, surtout des végétaux, très nombreux et très distincts; ce terrain, étant généralement exploité, est d'ailleurs mieux connu qu'aucun autre, et les discordances de stratification qui l'isolent presque constamment des terrains inférieurs et supérieurs démontrent en outre qu'il est placé entre deux des principales révolutions du globe. En second lieu, se trouve le terrain crétacé, qui est à la fois très développé et très bien caractérisé sous le rapport minéralogique comme sous le rapport zoologique. Les caractères tranchés de ces deux terrains ont déterminé, dès la naissance de la géologie, la subdivision des terrains sédimentaires en terrains de transition, terrains secondaires et terrains tertiaires.

La série des *terrains de transition*, qui comprend le terrain houiller et tous les terrains inférieurs jusqu'aux terrains primitifs, est principalement composée de schistes, de roches d'agrégation et de calcaires cristallins, qui prennent souvent les couleurs sombres et la structure schisteuse qui semble caractériser la majeure partie de ces dépôts; ceux-ci sont, en outre, remarquables par les dislocations et les contournements qu'ils ont éprouvés : caractère facile à expliquer d'ailleurs, puisque ces dépôts, étant les plus anciens, ont dû nécessairement être affectés par toutes les oscillations de la croûte terrestre qui ont eu lieu pendant les périodes suivantes. Les êtres organisés commencent à se développer dans cette période, et l'on y voit, outre de nombreux végétaux, des animaux placés au bas de l'échelle organique, tels que les encrines, les productus, les trilobites, les nautiles, les orthocères, etc.

La série des *terrains secondaires* embrasse tous les dépôts compris entre la limite supérieure du terrain houiller et la limite supérieure du terrain crétacé; cette série est la plus puissante et la plus variée. Les grès, les calcaires, les argiles, en forment presque toute la masse, et les minerais de fer, le gypse, le sel gemme, s'y trouvent en couches et en amas dont l'abondance est souvent caractéristique. Beaucoup de fossiles, tels que les ammonites, les bélemnites, les gryphées, etc., commencent et finissent avec cette période pendant laquelle on voit se développer les animaux vertébrés.

La série des *terrains tertiaires*, qui comprend tous les dépôts supérieurs au terrain crétacé, se compose aussi principalement de calcaire, de grès et d'argile; mais on y remarque la diminution graduelle de l'influence des agents chimiques. Les roches sont moins compactes, les couches ont le plus souvent conservé leur horizontalité, et les débris organiques y sont encore plus nombreux et plus variés que dans la série précédente. On y voit paraître les mammifères, représentés tantôt par des animaux qui

n'existent plus, tels que les anoplothériums, les palæothériums, les mastodontes, etc., tantôt par des analogues aux espèces actuelles, tels que les éléphants, les rhinocéros, les hyènes, les ours, les cerfs, etc.; les coquilles marines et fluviatiles y sont en grand nombre, et ne présentent que peu d'analogie avec les coquilles secondaires. Un grand nombre, au contraire, ont leurs analogues dans les espèces actuellement vivantes. Les cérites, les turritelles, les cythérées, les planorbes, les lymnées, etc., sont les plus caractéristiques.

Ces trois grandes divisions des terrains sédimentaires étant établies, nous allons énumérer rapidement chacune des formations qui les composent, en allant de haut en bas, depuis les alluvions qui se forment de nos jours, jusqu'aux terrains primitifs.

ALLUVIONS.

Les *alluvions* modernes, qui continuent à se former chaque jour, sont généralement des sables et des cailloux roulés en couches irrégulièrement stratifiées et meubles.

TERRAINS TERTIAIRES.

Les *terrains tertiaires* ont été subdivisés en trois terrains distincts.

Le *terrain tertiaire supérieur* est encore essentiellement un terrain de transport, et comprend les molasses, et nagelflues des Alpes et de la Suisse, les sables des Landes, les alluvions de la Bresse, etc.

Le *terrain tertiaire moyen* se compose, à la partie supérieure, de dépôts arénacés marins, connus sous le nom de *faluns*, tantôt sableux, et renfermant une multitude de coquilles en partie brisées, tantôt agglomérés par un ciment calcaire; ces derniers couvrent une partie de la Touraine et de la Loire-Inférieure. La partie moyenne se compose d'alternances de couches de calcaires d'eau douce, et de sables avec meulières (Seine-et-Marne); elle renferme fréquemment des lignites dans le midi de la France et de l'Allemagne. Enfin la base de ce terrain est formée par les grès connus sous le nom de *grès de Fontainebleau.*

Le *terrain tertiaire inférieur* se divise également en trois étages. L'étage supérieur, essentiellement composé de marnes avec masses lenticulaires de gypse : c'est à cet étage qu'appartiennent toutes les carrières de pierre à plâtre du bassin de Paris. L'étage moyen est formé de nombreux bancs de calcaire grossier, qui fournissent la pierre à bâtir dans tout le bassin de Paris. Enfin, la base de ce terrain se compose d'argile plastique, qui renferme très fréquemment des couches de lignites.

TERRAINS SECONDAIRES.

Les *terrains secondaires* comprennent, en allant de haut en bas : le

terrain crétacé, le terrain jurassique, le terrain de trias et le terrain pénéen.

Terrain crétacé.

Le *terrain crétacé* est formé de deux étages : l'étage supérieur, composé ordinairement de couches de craie blanche avec silex en rognons disposé par lits, et de couches sans silex ; l'étage inférieur, composé de tufs crayeux ou craie tuffeau, de grès vert, d'argiles, de grès et de sables ferrugineux.

Terrain jurassique.

Le *terrain jurassique* se subdivise en quatre étages : les étages supérieur et moyen se composent d'alternances de calcaires à polypiers et oolithiques et d'argiles ; l'étage inférieur se compose également de calcaires madréporiques et oolithiques, et au-dessous, de marnes et de calcaires à bélemnites accompagnés quelquefois de lignites ; enfin, à la base du terrain se trouve la formation du lias, qui se compose de calcaires à gryphées arquées, de dolomies et de grès.

Terrain de trias.

Le *terrain de trias*, ou *terrain keupérien*, se subdivise en trois étages : la formation des marnes irisées, qui est presque caractérisée par l'abondance des amas de gypse et de sel gemme qu'elle renferme, et dans laquelle on trouve aussi fréquemment des lignites ; la formation du muschelkalk, calcaire ordinairement compacte, grisâtre, souvent fétide, magnésien et très coquillier ; enfin, à la base, la formation du grès bigarré.

Terrain pénéen.

Le *terrain pénéen* comprend trois formations distinctes, le grès des Vosges, le zechstein et le grès rouge ; mais il est à remarquer que jusqu'ici on n'a jamais rencontré ensemble le zechstein et le grès des Vosges. La formation du grès des Vosges est remarquable en ce qu'on n'y trouve pas de débris organiques comme dans les autres formations secondaires. La formation du zechstein se compose essentiellement des schistes marno-bitumineux, avec de nombreuses empreintes de poissons, et dont quelques lits sont assez riches en cuivre pour être exploités comme minerais de cuivre (Mansfeld, Hesse électorale). La formation de grès rouge située à la base du terrain pénéen se compose d'alternances de grès grisatres et rougeâtres.

TERRAINS DE TRANSITION.

Les *terrains de transition* présentent également quatre subdivisions, le terrain houiller et les terrains de transition supérieur, moyen et inférieur.

Terrain houiller.

Le *terrain houiller* se subdivise lui-même en deux étages : l'étage supérieur, qui constitue le terrain houiller proprement dit, se compose d'alternances de grès et de schistes avec couches intercalées de houille et fréquemment de fer carbonaté ; l'étage inférieur se compose de calcaire carbonifère, et de grès renfermant aussi souvent des couches de houille.

Terrain devonien.

Le *terrain de transition supérieur* (terrain du vieux grès rouge des Allemands, terrain devonien des Anglais) se compose principalement de grès rouge et de grauwacke. On lui a aussi donné le nom de terrain anthraxifère, parce qu'il renferme fréquemment des anthracites (Sarthe, Maine-et-Loire).

Terrain silurien.

Le *terrain de transition moyen*, ou *terrain silurien*, se compose de calcaires, de schistes ardoisiers et de grès quarzites.

Terrain cambrien.

Enfin, le *terrain de transition inférieur*, ou *terrain cambrien*, se compose de calcaires compactes et esquilleux, et de schistes argileux.

TERRAINS PRIMITIFS.

Tous les terrains sédimentaires que nous venons d'énumérer reposent sur les terrains primitifs ou ignés, qui ne renferment aucune trace de débris organiques et qui sont composés de roches granitiques.

2° TERRAINS IGNÉS.

Les roches ignées sont, comme nous l'avons dit, généralement cristallines, et composées de divers minéraux soumis à certaines lois d'association ; ces minéraux, qui sont en petit nombre, sont le quarz, les feldspaths, le pyroxène, l'amphibole, le mica, le talc, la serpentine, le péridot, le fer oxydulé, etc. Ces divers minéraux sont soumis, dans leurs associations, à des affinités et à des antipathies qui tantôt paraissent inhérentes à leur nature, tantôt semblent résulter de l'état particulier du globe à certaines époques. Comme exemple de cette dernière cause, nous citerons le quarz, qui, étant abondant dans les granites, l'est beaucoup moins dans les porphyres, est très rare dans les trachytes, et manque complétement dans les laves modernes. Comme exemple d'affinités et d'antipathies minéralogiques, qu'on ne peut guère attribuer qu'à la na-

ture même des minéraux, nous citerons l'affinité du fer oxydulé et de la serpentine, du péridot et du pyroxène dans les basaltes, la répulsion constante du feldspath et du péridot, de l'amphibole et du pyroxène, de l'amphigène et du feldspath. Ces lois d'association font comprendre comment il se fait que le nombre des roches ignées soit si peu considérable, relativement au nombre de celles dont on pourrait supposer l'existence.

Les roches ignées affectent ordinairement des formes massives, non stratifiées ; souvent elles constituent seules les groupes ou chaînes de montagnes, mais plus souvent encore elles n'en forment qu'une partie, soit qu'elles en couronnent les crêtes, soit qu'elles apparaissent à leur pied. Les masses ignées, qui se rencontrent superposées isolément à la surface du sol, figurent tantôt des dômes arrondis, tantôt des murailles dentelées et crénelées. Les formes plates et affaissées, affectant la forme de coulées plus ou moins étendues et couronnant des sommités d'une autre nature, sont également très fréquentes. Lorsque les masses ignées se sont engagées dans des terrains sédimentaires préexistants, elles se présentent ordinairement sous forme de filons ou masses qui coupent la stratification, et dont la puissance varie depuis quelques décimètres jusqu'à plusieurs centaines de mètres ; leurs affleurements, quelquefois difficiles à suivre, se prolongent d'autres fois sous forme de hautes murailles, sur plusieurs lieues de longueur ; enfin, on les rencontre quelquefois en masses intercalées dans le sens de la stratification, tantôt avec une telle régularité, qu'on serait tenté de leur attribuer une origine sédimentaire, tantôt avec des renflements, des étranglements et des ramifications qui annoncent leur intercalation postérieure.

En résumé, les terrains ignés sont beaucoup plus remarquables par la forme et la hauteur de leurs masses que par leur étendue superficielle ; il en résulte qu'ils présentent rarement des exemples de superposition entre eux qui permettent de déterminer leur âge relatif ; et comme d'ailleurs les diverses parties d'un même terrain ne sont pas, en général, contemporaines, l'époque de leur émission ne peut être déterminée que relativement aux dépôts sédimentaires.

La présence des roches ignées est intimement liée aux bouleversements qu'a subis le sol terrestre. Ces roches forment souvent l'axe d'une chaîne de montagnes qui s'est soulevée à travers une série plus ou moins complexe des dépôts sédimentaires ; dans ce cas, elles sont, pour ainsi dire, l'axe minéralogique de la chaîne, les terrains sédimentaires se retrouvant dans le même ordre sur chaque versant. D'autres fois, les masses ignées se présentent alignées au pied de la chaîne ; mais alors il y a grande probabilité que leur sortie n'est pas contemporaine du soulèvement, et qu'elle n'a eu lieu qu'à la suite de mouvements postérieurs. Dans l'un et l'autre cas, la direction de ces masses sera parallèle à la direction de la chaîne,

et par conséquent à celle des couches sédimentaires. Si le soulèvement, au lieu d'avoir eu lieu suivant une ligne droite, ne s'est produit qu'en un seul point de l'écorce du globe, les dépôts sédimentaires superposés auront été soulevés vers ce point central, vers lequel ils convergeront; mais, dans ce cas, les couches, n'ayant point assez d'élasticité pour se prêter à l'extension qu'exige un tel bombement du sol, se sont généralement rompues, en laissant au centre une cavité circulaire à laquelle on a donné le nom de *cratère de soulèvement*. C'est, en général, au centre de ce cratère que se trouvent les roches ignées contemporaines du soulèvement.

Roches métamorphiques.

Sous le rapport minéralogique, il semblerait, au premier abord, que des produits d'origine aussi différente que les roches ignées et les roches sédimentaires dussent toujours être très distincts. Cette distinction est, en effet, très facile à faire, toutes les fois que ces dernières roches sont restées telles que la sédimentation les a faites; mais lorsqu'elles ont été en contact avec des roches ignées, les influences énergiques de température et de pression auxquelles elles ont été soumises ont altéré plus ou moins leur nature première, de telle sorte qu'un centre d'émission de roches ignées est presque toujours, pour les dépôts sédimentaires, un centre d'altérations qui vont sans cesse en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de ce point, mais qui se propagent d'autant plus loin que l'action a été plus vive et la roche sédimentaire plus altérable. Les roches ainsi modifiées ont reçu le nom de *roches métamorphiques*.

Ces altérations sont faciles à expliquer, lorsque les principes constituants sont restés les mêmes : ainsi des grès ont souvent été changés, par le contact des roches ignées, en quarzites, des calcaires en marbres statuaires, des grauwackes en gneiss. Mais il n'en est plus de même lorsque de nouveaux principes ont été introduits : ainsi les calcaires ont souvent été transformés en dolomies; telles roches de composition très simple se sont pénétrées de cristaux d'amphibole, de pyroxène, de grenats et autres minéraux d'origine ignée. Ces réactions n'ont pas seulement produit des modifications de roches ; les gisements métallifères, les matières qui remplissent un grand nombre de filons et de cavités paraissent en grande partie provenir de phénomènes de la même classe. Ces altérations de roches ont souvent lieu sur une échelle immense : des contrées fort étendues, telles que la contrée des Alpes, ont pris un facies minéralogique évidemment tout différent de celui qu'elles avaient primitivement. Les chances d'altération ayant été naturellement d'autant plus nombreuses que les dépôts étaient plus anciens, on s'explique aisément la liaison presque intime qui existe entre les premiers dépôts sédimentaires et les roches ignées les plus anciennes; cette liaison étant d'ailleurs considérablement augmentée par une grande analogie dans la composition des roches, puis-

que les eaux n'avaient pas encore eu le temps de modifier complétement l'écorce ignée à peine refroidie sur laquelle elles avaient été précipitées.

Age relatif et mode d'émission des roches ignées.

Si l'on considère une masse ignée saillante à la surface du sol, elle sera nécessairement postérieure aux roches sédimentaires sur lesquelles elle repose, à moins que la contrée n'ait été tellement bouleversée, que l'on soit en droit de supposer un renversement complet de tout le système, qui aurait interverti l'ordre de superposition ; mais de ce que l'on trouvera une roche ignée superposée à certaines couches de sédiment, il ne résultera pas qu'elle ne puisse être regardée comme de beaucoup postérieure. Si la roche ignée est intercalée entre plusieurs couches, elle sera postérieure aux couches qu'elle traversera ; mais de ce qu'un filon traversant un système de couches s'arrêtera au milieu, on ne pourra pas conclure qu'il est antérieur à toutes celles qu'il ne traverse pas ; de même, toutes les roches ignées intercalées dans un terrain sont certainement postérieures aux couches sur lesquelles elles reposent, mais elles peuvent l'être aussi à celles qui les recouvrent.

Les roches ignées les plus anciennes sont les *granites*, qui, très abondants aux premières époques de la formation du globe, se sont prolongés jusqu'au terrain crétacé inférieur ; toutefois leur émission, considérable dans les premières périodes géologiques, a diminué très rapidement à mesure que les terrains de sédiment ont acquis de l'épaisseur.

Viennent ensuite les *porphyres quarzifères*, qui ont commencé à paraître lors des dépôts des terrains de transition, principalement du terrain silurien, et se sont prolongés jusqu'à la base des terrains jurassiques.

Les *serpentines* et les *euphotides* paraissent s'être produites dès l'étage supérieur des terrains de transition, et leur épanchement s'est continué jusqu'aux terrains tertiaires supérieurs.

Les *trapps*, très abondants surtout vers l'époque du grès rouge, ont commencé à paraître à la base du terrain houiller proprement dit, et se sont prolongés jusqu'aux terrains tertiaires inférieurs.

Les *mélaphyres* ont commencé à la base du grès rouge, et se sont prolongés jusqu'aux limites des terrains tertiaires supérieurs.

Les *trachytes* et les *basaltes* ont commencé à paraître à la partie supérieure des terrains crétacés, et leur émission, abondante surtout à la fin des terrains tertiaires, se continue encore quelquefois.

Enfin les *laves* et autres produits des volcans appartiennent essentiellement à l'époque actuelle.

Les granites et les porphyres, arrivés au jour à l'état pâteux, n'ont point coulé, et ne sont point accompagnés de scories; les filons qu'ils

constituent n'ont en général qu'une faible étendue, et sont ordinairement terminés en pointe ; les porphyres quarzifères forment cependant quelques filons assez étendus, quoique très minces, et ont été par conséquent plus fluides que les granites. Les porphyres constituent en général des montagnes et des dômes; les granites affectent aussi quelquefois cette disposition ; mais, le plus ordinairement, ils se présentent sous la forme de chaînes longues et étendues, comme les Alpes et les Pyrénées : le phénomène qui les a produits est donc plus général, et s'est fait sentir sur une plus grande échelle. Enfin il existe une grande différence entre le mode d'émission des porphyres et des granites ; ces dernières roches, en effet, ne sont jamais accompagnées de conglomérats, ce qui arrive ordinairement aux premières.

Les trapps et les basaltes sont ordinairement arrivés au jour par de simples fentes, et se sont étendus en nappes minces sur la surface du sol. Souvent aussi les basaltes se sont soulevés à l'état pâteux pour former des dômes. Ces roches sont habituellement accompagnées de scories en quantité variable.

Les trachytes se présentent quelquefois sous la forme de couches longues et étendues, constituant de grandes assises presque horizontales : les monts Dore, et surtout le Cantal, en offrent des exemples remarquables. Dans ce cas, cette roche est évidemment arrivée fluide à la surface du sol; dans d'autres circonstances, elle a été soulevée à l'état de masse pâteuse, et a formé des montagnes arrondies, comme le Puy-de-Dôme : elle est toujours accompagnée d'une masse considérable de conglomérats et de scories presque toujours ponceuses.

3° CHALEUR CENTRALE. — SOULÈVEMENTS.

Des expériences, faites dans les mines et les trous de sonde, ont démontré que, jusqu'à la plus grande profondeur où l'on soit parvenu, la température croît constamment avec la profondeur au-dessous du sol d'une manière sensiblement uniforme, environ d'un degré par 30 mètres. Si cette loi se continue, on arriverait à moins de 9 myriamètres de profondeur à une température de plus de 3000°, laquelle dépasse les températures les plus élevées que nous puissions produire dans nos fourneaux, et à laquelle toutes les roches que nous connaissons entreraient en fusion. On doit donc admettre que le globe terrestre a primitivement été en fusion complète, et que maintenant encore il se compose d'une croûte solidifiée de peu d'épaisseur dont l'intérieur est rempli de matières fondues. C'est sur la première couche solidifiée et suffisamment refroidie pour que les eaux pussent s'y condenser, que se sont successivement formés les dépôts sédimentaires, tandis que, par suite du refroidissement progressif du globe, de nouvelles couches de matières fondues se solidi-

fiaient au-dessous de la croûte primitive. Tout refroidissement étant accompagné d'une contraction, et cette contraction étant plus forte pour la croûte extérieure qui se refroidissait plus vite, celle-ci a dû se fissurer de temps à autre et donner passage au trop-plein de la masse centrale fluide. Ces fissures ont été accompagnées de soulèvements d'une partie du sol et d'affaissements d'autres parties, qui ont eu pour conséquences des perturbations dans le régime des eaux, et par suite la destruction partielle ou totale des espèces organiques alors existantes. Ces soulèvements constituent donc la limite des diverses formations géologiques. En négligeant les influences locales dues au plus ou moins de résistance des terrains soulevés, l'ensemble des fissures produites à la même époque géologique forme une série d'arcs de grands cercles passant par les mêmes pôles. En réalité, comme ces fissures sont assez rapprochées, on peut les regarder comme une série de lignes droites parallèles, dont la direction représente celle des chaînes de montagnes produites par le soulèvement, et celles des terrains de sédiment qui ont été soulevés. L'étude de ces soulèvements offre le plus grand intérêt au géologue, et lui permet de tracer la carte géographique et physique du globe aux diverses époques géologiques; nous ne pouvons entrer ici dans ces détails, et nous nous bornerons à rappeler que, d'après M. Elie de Beaumont, on peut considérer le sol de l'Europe comme ayant été successivement modifié par douze soulèvements principaux; chacun d'eux a donné lieu à la formation d'un *système* ou grande chaîne de montagnes dont on lui donne le nom :

TERRAINS DE TRANSITION.

1° *Système du Westmoreland et du Hundsruck.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 25° S., est intermédiaire entre le terrain de transition inférieur et le terrain de transition moyen.

2° *Système des Ballons* (Vosges) *et des collines du Bocage* (Vendée). — Ce soulèvement, dont la direction est E. 15° S., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain houiller.

3° *Système du nord de l'Angleterre.* — Ce soulèvement, dont la direction est S. 5° E., est immédiatement postérieur au dépôt du terrain houiller.

4° *Système des Pays-Bas et du pays de Galles.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 5° S., est intermédiaire entre les formations du zechstein et du grès des Vosges.

5° *Système des bords du Rhin.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 21° E., est immédiatement antérieur au dépôt du terrain de trias.

6° *Système du Thuringerwald, du Bœhmerwaldgebirge et du Morvan.* — Ce système, dont la direction est O. 40° N.,

TERRAINS SECONDAIRES.

est immédiatement antérieur au dépôt des terrains jurassiques.

7° *Système du mont Pilas, de la Côte-d'Or, des Cévennes et de l'Erzgebirge.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 40° N., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains jurassiques.

8° *Système du mont Viso.* — Ce soulèvement, dont la direction est N.-N.-O., est intermédiaire entre la formation crétacée inférieure et la formation crétacée supérieure.

9° *Système des Pyrénées et des Apennins.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 18° S., est immédiatement postérieur au dépôt des terrains crétacés.

TERRAINS TERTIAIRES.

10° *Système des îles de Corse et de Sardaigne.* — Ce soulèvement, dont la direction est N.-S., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires inférieurs et antérieur à celui des terrains tertiaires moyens.

11° *Système des Alpes occidentales.* — Ce soulèvement, dont la direction est N. 26° E., est immédiatement postérieur au dépôt de l'étage moyen des terrains tertiaires.

12° *Système de la chaîne principale des Alpes.* — Ce soulèvement, dont la direction est E. 16° N., est postérieur au dépôt des terrains tertiaires et immédiatement antérieur à l'apparition de l'homme sur la surface du globe.

MODE DE GISEMENT DES MINÉRAUX.

Les minéraux qui forment les roches constitutives de l'écorce du globe sont en petit nombre; les autres, et surtout les minerais métalliques, s'y trouvent accidentellement en couches, filons, veines, amas, etc.; les minerais métalliques sont ordinairement associés, dans ces gisements, avec des matières étrangères qui portent le nom de *gangues*.

Les *couches* sont des lits ou assises d'une grande régularité, parallèles aux plans de stratification des terrains dans lesquels elles se trouvent; on donne le nom de *bancs* aux couches épaisses de pierres de taille, d'ardoises ou autres matériaux employés pour les constructions. On distingue dans une couche son *inclinaison* sur l'horizon, et sa *direction* qu'on définit par l'angle d'une ligne horizontale tracée dans cette couche avec le plan méridien du lieu. On appelle *puissance* d'une couche son épaisseur mesurée par la plus courte distance entre les faces supérieure et inférieure ou entre le *toit* et le *mur* de cette couche; son *affleurement* est la ligne suivant laquelle elle est mise à nu à la surface du sol.

Les *filons* n'offrent pas la régularité des couches, et en diffèrent en ce

qu'ils coupent généralement les plans de stratification des terrains qu'ils traversent, et en ce que leur composition, loin d'offrir un ensemble assez homogène, présente un mélange de matières très diverses, souvent disposées symétriquement par zones, de part et d'autre d'un plan parallèle aux deux parois encaissantes. Quelquefois cependant les filons sont parallèles aux plans de stratification; ils prennent alors le nom de *filons-couches* ou de *veines*. On distingue dans un filon, comme dans une couche, la direction, l'inclinaison, la puissance, le toit, le mur et l'affleurement; le toit et le mur sont nommés les *épontes* du filon; très fréquemment les filons sont séparés de leurs épontes par des lits d'argile ou de schistes, désignés sous le nom de *salbandes*, et qui en facilitent l'exploitation.

Les filons font ordinairement éprouver aux couches qu'ils traversent un rejet, qui a généralement lieu comme s'il provenait du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon. Ils sont sujets comme les couches, et même davantage, à des inflexions, des étranglements et même des brouillages; très souvent ces amincissements et ces brouillages correspondent, ainsi que le changement de la richesse en minerais, avec le passage du filon d'un banc de roche dans une autre. Les filons sont également susceptibles d'être coupés et rejetés par d'autres filons plus modernes, qui se continuent alors sans interruption, et qui portent le nom de *filons-croiseurs ;* ces derniers prennent le nom de *failles* ou de *dykes* quands ils sont remplis de matières stériles. Le rejet a lieu, le plus souvent, suivant la loi précitée, c'est-à-dire, comme s'il était le résultat du glissement en masse de la région du toit sur la région du mur du filon croiseur.

Il est rare qu'il n'existe qu'un seul filon métallifère dans un même pays; ordinairement on y rencontre plusieurs autres filons contenant des minerais de même nature, et, dans ce cas, les directions et même les inclinaisons de tous ces filons sont à peu près parallèles, de sorte que l'on est conduit à les regarder comme formant un ensemble ou *système de filons*. Certaines contrées sont sillonnées par deux ou plusieurs systèmes de filons; on remarque alors que les filons des divers systèmes qui se distinguent par leurs directions diffèrent aussi généralement par la nature des substances qu'ils renferment; enfin, tous les filons d'un même système sont contemporains, et croisent ou rejettent tous les filons d'un autre système, ou sont croisés par eux.

Les *amas* sont des masses de formes irrégulières que l'on rencontre, soit dans les terrains sédimentaires, soit dans les terrains non stratifiés; on les distingue en : *amas entrelacés* ou *stockwerks*, qui consistent en masses de roches pénétrées d'un grand nombre de veinules de minerais métalliques se croisant dans tous les sens; *amas couchés*, ou masses intercalées dans les terrains stratifiés, et qui ne diffèrent des couches que par un développement superficiel beaucoup moindre ; et *amas droits*,

qui paraissent être des filons très épais, ou des renflements de filons, et qui se présentent généralement à la séparation des deux terrains, dont l'un est stratifié et dont l'autre ne l'est pas.

Enfin les *mines en sac* sont des amas de minerais remplissant des cavités superficielles ou des crevasses qui se rencontrent principalement dans les terrains calcaires (1).

DISTRIBUTION DES CORPS SIMPLES DANS LA NATURE.

Nous empruntons les considérations suivantes au travail remarquable que M. Elie de Beaumont a publié récemment *sur les émanations volcaniques et métallifères.*

M. de la Bèche a établi le premier que parmi tous les corps simples actuellement connus il n'y en a que 16 qui soient répandus en quantités un peu notables à la surface du globe. Ces corps sont indiqués par la lettre **O** dans la 1re colonne du tableau qui se trouve à la fin de cet article ; dans ce tableau, les 59 éléments (2) sont rangés, d'après Berzelius, dans l'ordre de leurs propriétés électro-positives : le potassium, qui est le corps le plus électro-positif que l'on connaisse, se trouve en tête de la liste, qui se termine par le fluor, élément qui paraît être électro-négatif par rapport à tous les autres.

Parmi les 16 corps de la 1re colonne, il n'en existe que 12, c'est-à-dire 1/5e environ des corps simples connus, qui se rencontrent en grandes quantités dans la nature; le manganèse, le phosphore, le fluor et le magnésium sont moins abondants que les précédents. D'autres corps, qui ne sont pas compris dans la 1re colonne du tableau, sont très répandus à la surface du globe, mais ne s'y trouvent qu'en très faibles quantités : tels sont le titane, le brôme, l'iode, et le sélénium.

Les roches volcaniques actuelles renferment 14 corps simples indiqués dans la 2e colonne du tableau. Ces 14 éléments sont tous compris, à l'exception du titane, parmi ceux de la 1re colonne. L'hydrogène, le soufre, le chlore et le fluor, ne se trouvent que par exception dans les roches volcaniques actuelles.

Les roches volcaniques anciennes renferment 15 corps simples compris dans la 3e colonne, qui se compose des 14 éléments de la colonne précédente, et en outre du phosphore, qui se rencontre très rarement, à l'état de phosphate de chaux, dans certaines roches volcaniques anciennes.

La 4e colonne renferme 30 corps simples parmi lesquels se trouvent les éléments des roches volcaniques actuelles et anciennes. Ces 30 corps

(1) Nous devons cet article de géologie à l'obligeance de M. Debette.

(2) On doit ajouter à ces 59 éléments l'erbium et le terbium, qui accompagnent constamment l'yttrium, et l'ilménium découvert récemment dans l'*yttro-tantalite.*

simples se rencontrent dans des roches éruptives qui sont formées principalement de silicates contenant un grand excès de bases, ce qui leur a fait donner le nom de *roches basiques*. Les éléments qui se rencontrent abondamment dans les roches basiques sont en général les mêmes que ceux qui constituent les roches volcaniques. Presque tous les autres corps placés dans la 4e colonne sont très rares : tels sont le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium, le platine, l'or. L'eau, qui n'entre que très rarement dans la constitution des roches volcaniques modernes, se trouve assez fréquemment dans les roches volcaniques anciennes, et surtout dans les roches basiques (diallage, serpentine).

D'autres roches éruptives peuvent être regardées comme *acidifères* par opposition aux précédentes; elles renferment des silicates saturés de silice et souvent des grains de quarz disséminés dans leur masse : tels sont les porphyres quarzeux, la diorite, la syénite, la protogyne, le granite et toutes ses modifications. Les roches acidifères ont été désignées sous le nom de *granites* dans la 5e colonne, qui renferme les 42 corps simples que l'on rencontre ordinairement dans ces roches. Ces 42 corps comprennent les éléments des roches éruptives basiques, à l'exception du platine, du rhodium, du ruthénium, de l'iridium et de l'osmium, plus 17 éléments étrangers aux roches basiques et qui sont engagés dans des combinaisons plus ou moins complexes. La présence de ces 17 corps simples ne peut donc pas être considérée comme accidentelle ; elle caractérise les roches acidifères.

La 6e et la 7e colonne sont consacrées à deux espèces très distinctes de gîtes minéraux. On a désigné sous le nom de *filons stannifères* les filons ou amas qui contiennent des minerais d'étain ou des minerais de tungstène et de tantale qui accompagnent d'ordinaire les minerais d'étain et les remplacent quelquefois. De toutes les colonnes du tableau, la colonne des filons stannifères est celle qui renferme le plus d'éléments; elle contient 48 corps simples, parmi lesquels se trouvent les éléments des granites et 7 autres corps, qu'on découvrira peut-être dans les granites, et qui tous se retrouvent dans les *filons ordinaires*.

Les filons ainsi désignés contiennent 43 corps simples indiqués dans la 7e colonne; ils sont caractérisés par l'abondance du baryum, du plomb (principalement à l'état de sulfure), de l'argent; ces métaux sont rares dans les filons stannifères, qui contiennent au contraire en abondance de l'étain et quelquefois du molybdène. 10 des corps simples que contiennent les filons stannifères, tels que le lithium, l'yttrium, etc., ne se trouvent pas dans les filons ordinaires.

Il résulte de l'inspection de la 6e et de la 7e colonne, que parmi les 59 corps simples que contient le tableau, il n'y en a que 6 qui ne se rencontrent pas dans les filons de l'une ou de l'autre espèce. Ce sont : le thorium, qui est extrêmement rare, même dans les granites ; le

rhodium, le ruthénium, l'iridium, l'osmium, l'azote, qui se trouvent ordinairement à l'état natif et se fixent difficilement dans des combinaisons stables.

La 8e colonne contient 25 corps simples qui se retrouvent tous, à l'exception de l'azote, dans les filons ordinaires; ces 25 éléments ont été rencontrés dans les sources minérales.

La 9e colonne est une liste des corps simples qui se rencontrent dans les émanations des volcans actuels. Ces corps sont au nombre de 19 et sont compris dans les 24 corps que l'on a trouvés dans les eaux minérales, excepté le cobalt, le plomb et le sélénium; mais ces 3 éléments n'existent dans les émanations volcaniques qu'en petites quantités; de plus, il est probable que des recherches plus actives amèneront à découvrir dans les produits des émanations volcaniques les 8 éléments que contiennent les eaux minérales, et qui ne se trouvent pas dans la 9e colonne: en sorte qu'on est porté à croire que les deux listes des 8e et 9e colonnes deviendront identiques, lorsque chacune d'elles sera complétée.

La 10e colonne renferme 20 corps simples qui se rencontrent à l'état isolé dans la nature. Un certain nombre de ces corps, tels que l'or, les métaux de la famille du platine, se trouvent presque toujours à l'état natif.

La 11e colonne contient les 21 corps simples dont on a constaté jusqu'ici la présence dans les aérolithes. On peut remarquer que 15 de ces éléments se trouvent parmi les 16 corps qui sont le plus abondamment répandus à la surface de la terre. Le fluor n'en fait point partie, mais on y trouve 4 corps assez communs dans le règne minéral, le nickel, le cobalt, le cuivre et le chrôme.

Enfin, la 12e colonne renferme les 16 corps simples qui entrent généralement dans la composition des corps organisés. Ces éléments sont précisément ceux de la 1re colonne, c'est-à-dire les corps le plus abondamment répandus à la surface du globe.

Tableau représentant la distribution des corps simples dans la nature.

	1 Corps les plus répandus sur la surface du globe.	2 Roches volcaniques actuelles.	3 Roches volcaniques anciennes.	4 Roches basiques.	5 Granites.	6 Filons stannifères.	7 Filons ordinaires et géodes.	8 Sources minérales.	9 Émanations volcaniques.	10 Radicaux natifs.	11 Aérolithes.	12 Corps organisés.
1 Potassium. . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
2 Sodium. . . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
3 Lithium. . . .	. .	. .	. .	. .	o	o	. .	o				
4 Baryum. . . .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	o				
5 Strontium. . .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o				
6 Calcium. . . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
7 Magnésium . .	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	. .	o	o
8 Yttrium. . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
9 Glucinium. . .	. .	. .	. .	. .	o	o	o					
10 Aluminium . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
11 Zirconium. . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
12 Thorium. . . .	. .	. .	. .	. .	o							
13 Cérium	. .	. .	. .	. .	o	o						
14 Lanthane . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
15 Didyme. . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
16 Uranium . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
17 Manganèse . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
18 Fer.	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
19 Nickel	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	. .	. .	. .	o	
20 Cobalt	. .	. .	. .	o	o	o	o	. .	o	. .	o	
21 Zinc	. .	. .	. .	o	o	o	o					
22 Cadmium. . .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o					
23 Étain.	. .	. .	. .	. .	o	o	o					
24 Plomb	. .	. .	. .	o	o	o	o	. .	o	o	o	
25 Bismuth. . . .	. .	. .	. .	o	o	o	o	. .	. .	o		
26 Cuivre	. .	. .	. .	o	o	o	o	o ?	o	o	o	
27 Mercure. . . .	. .	. .	. .	. .	. .	. .	o	. .	. .	o		
28 Argent	. .	. .	. .	o	o	o	o	. .	. .	o		
29 Palladium. . .	. .	. .	. .	o	o ?	o	o	. .	. .	o		
30 Rhodium . . .	. .	. .	. .	o	. .	. .	. .	. .	. .	o		
31 Ruthénium . .	. .	. .	. .	o	. .	. .	. .	. .	. .	o		
32 Iridium. . . .	. .	. .	. .	o	. .	. .	. .	. .	. .	o		
33 Platine	. .	. .	. .	o	. .	. .	o	. .	. .	o		
34 Osmium. . . .	. .	. .	. .	o	. .	. .	. .	. .	. .	o		
35 Or	. .	. .	. .	o	o	o	o	. .	. .	o		
36 Hydrogène . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
37 Silicium . . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	o	o
38 Carbone. . . .	o	. .	. .	. .	o	o	o	o	o	o	o	o
39 Bore	. .	. .	. .	. .	o	o	o	o	o			
40 Titane.	. .	o	o	o	o	o	o					
41 Tantale	. .	. .	. .	. .	o	o						
42 Niobium. . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
43 Pélopium . . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
44 Tungstène. . .	. .	. .	. .	. .	o	o						
45 Molybdène. . .	. .	. .	. .	. .	o	o	o					
46 Vanadium. . .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o					
47 Chrôme. . . .	. .	. .	o	o	o	o	o	. .	. .	. .	o	
48 Tellure	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	. .	. .	o		
49 Antimoine . .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	. .	. .	o		
50 Arsenic. . . .	. .	. .	o	o	o	o	o	o	o	o		
51 Phosphore. . .	o	. .	o	o	o	o	o	o	. .	. .	o	o
52 Azote.	o	. .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	o	o	o
53 Sélénium . . .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o	. .	o	o	o	
54 Soufre	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
55 Oxygène. . . .	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
56 Iode	. .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o				
57 Brôme	. .	. .	. .	. .	. .	. .	o	o				
58 Chlore.. . . .	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	. .	o	o
59 Fluor.	o	o	o	o	o	o	o	o	. .	. .	. .	o
	16	14	15	30	42	48	43	24	19	20	21	16

Pour compléter les généralités que nous avons présentées sur les théories chimiques, nous sommes heureux de publier ici un article de mécanique chimique que nous devons à l'obligeance de M. Chevreul (1).

DES FORCES

D'OU ÉMANENT LES ACTIONS CHIMIQUES.

1. Dans toute action chimique qui donne lieu, soit à une combinaison, soit à une décomposition, il s'opère un mouvement parmi les atomes réagissant avant qu'ils parviennent à leur nouvel état d'équilibre; il y a donc alors un double phénomène de mécanique : *mouvement* pendant l'action, *équilibre* ou *repos* après l'action.

Pour résoudre une question de mouvement ou d'équilibre, la mécanique doit connaître les forces qui agissent sur les masses et les masses que ces forces sollicitent.

L'intensité d'une force se mesure par l'effet qu'elle produit, et cet effet peut être la vitesse que la force supposée constante imprime à l'unité de masse dans l'unité de temps, ou la vitesse qu'elle détruit dans cette unité de masse en mouvement. La solution d'un problème de mécanique exige donc que l'on sache mesurer les masses et les espaces que ces masses parcourent en des temps déterminés.

2. Dans les actions chimiques, on ne peut mesurer ni les distances qui séparent les atomes, ni les masses de ces mêmes atomes; conséquemment, lorsque nous voulons remonter aux causes des phénomènes chimiques en recherchant les forces qui les déterminent, nous partons de considérations généralement basées sur l'état d'équilibre qui s'est établi entre les atomes après l'accomplissement de leur action mutuelle. La distinction des forces *chimiques proprement dites*, auxquelles on ramène les combinaisons, *repose implicitement*, comme je me propose de le démontrer, exclusivement ou presque exclusivement, sur la manière dont on a interprété les arrangements des atomes qui constituent ces combinaisons. Par arrangement, je n'entends pas des arrangements donnant lieu à des formes géométriques sensibles que nous ne pouvons définir, mais je veux dire des arrangements définis par la nature et les proportions des éléments. Ainsi, quand je considère l'eau sucrée, je m'en représente les élé-

(1) La notation adoptée dans cet article est celle des atomes.

ments comme constituant des molécules de sucre hydraté $^{9}O^{12}C^{18}H + 2HH$ dissoutes dans une quantité indéfinie de molécules d'eau.

3. Pour remonter des effets chimiques à leurs causes, il est indispensable de prendre en considération toutes celles que l'on croit capables d'exercer une influence quelconque sur les atomes qui prennent part aux influences chimiques. Cette recherche conduit à distinguer plusieurs causes assez différentes les unes des autres pour qu'on soit en droit de les comprendre en trois genres que le tableau suivant présente :

Genres.		Espèces.		
1ers. FORCES CHIMIQUES.	Attraction moléculaire.	1re. Cohésion.		
		2e. Affinité	simple.	
			d'antagonisme.	Force comburante et force combustible.
				Force acide et force alcaline.
2e. FORCES PHYSIQUES.	. . . .	Force expansive de la chaleur et force de cohésion.		
		Force électro-négative et force électro-positive.		
		Force de la lumière.		
		Force inconnue agissant au contact.		
3e. FORCES MÉCANIQUES.	. . . .	Force de division.		
		Force de compression.		
		Force de pesanteur.		

J'exposerai :

1° Comment on est conduit à admettre, à définir et à classer ces forces ;

2° Comment on peut concevoir la formation des composés atomiques, et leur décomposition au moyen de ces forces.

Le tableau précédent fait voir déjà combien les effets chimiques sont complexes, comparativement aux effets physiques et mécaniques, lorsqu'on cherche à remonter aux causes d'où ils dépendent.

§ I.

COMMENT ON EST CONDUIT A DÉFINIR, A CLASSER LES FORCES QUI PRENNENT PART AUX ACTIONS CHIMIQUES.

PREMIER GENRE. — FORCES CHIMIQUES.

4. Nous avons dit ailleurs comment on a été conduit à distinguer l'*attraction moléculaire* de l'*attraction astronomique* ou de pesanteur : nous avons vu que celle-ci agit à des distances considérables et proportionnellement à la masse, tandis que l'attraction moléculaire, considérée dans un solide ou dans un liquide dont elle réunit les molécules, n'agit qu'au contact appa-

rent, et que dès lors l'influence du nombre des molécules ou de la masse se trouve par là même très limitée : c'est ce qui résulte de ce que j'ai dit précédemment en parlant de l'adhésion.

Mais la distinction de l'attraction moléculaire d'avec l'attraction de pesanteur ne suffit pas pour expliquer les actions chimiques proprement dites. En effet, si on considère l'attraction moléculaire comme la cause de l'agrégation des molécules homogènes, qui constituent un agrégat physique, par exemple, un bâton de soufre, un lingot d'or, un barreau de fer, un cristal de roche, un morceau de marbre, etc., il faut la considérer en outre dans le cas où des atomes de diverses espèces constituent un composé chimique, tel que le cristal de roche, représenté par de l'oxygène et du silicium ($\dot{S}i$) ; tel que le marbre blanc, représenté par de l'acide carbonique et de la chaux ($\ddot{C}\dot{C}a$). Eh bien, la cause de la réunion de ces atomes est rapportée encore à l'attraction moléculaire, parce qu'elle n'agit qu'au contact apparent, comme celle qui réunit des atomes ou des molécules homogènes. Mais, afin de ne pas confondre deux cas si différents, on a distingué :

Sous le nom de *cohésion*, l'attraction moléculaire, réunissant des atomes ou des molécules homogènes pour constituer un agrégat physique ;

Et, sous le nom d'*affinité*, l'attraction moléculaire, réunissant des atomes ou des molécules hétérogènes pour constituer un composé ou une combinaison chimique.

I. Force de cohésion.

5. La force de cohésion existe, comme je l'ai dit précédemment, dans tous les corps solides et liquides ; en outre, il est permis de croire qu'elle commence déjà à se manifester dans les fluides élastiques, lorsque ceux-ci sont au- dessous des limites de température et de pression auxquelles la dilatation devient uniforme pour tous.

En vertu de la cohésion, les molécules homogènes, soit simples, soit complexes, s'agrégent d'une manière symétrique pour constituer des cristaux, et l'on ne peut trop insister sur la constance de la forme qu'affecte une même espèce de corps lorsque sa cristallisation s'opère dans les mêmes circonstances ; car que les circonstances varient, et une même espèce pourra affecter des formes incompatibles, c'est-à-dire des formes qui dériveront de types géométriques différents.

Ainsi un même corps simple, tel que le soufre, affecte au moins deux formes différentes, l'*octaèdre droit à base rhombe* dérivé du prisme droit rectangulaire (4ᵉ type cristallin), et le *prisme oblique à base rhombe* (5ᵉ type cristallin), lesquelles constituent pour moi deux sous-espèces et non deux espèces, comme le prétendent certains cristallographes, qui, ne voulant pas prendre en considération l'ensemble des propriétés des corps, mon-

trent par là qu'ils n'ont aucune idée de la classification naturelle des êtres, ou bien que, s'ils la connaissent, ils en méprisent l'esprit.

Les corps composés des mêmes éléments, et en mêmes proportions, peuvent également, à mes yeux, constituer des sous-espèces. Par exemple, le sous-carbonate de chaux, dit spath calcaire, cristallise en rhomboèdre (3e type cristallin), et le carbonate de chaux, dit aragonite, cristallise en prisme droit rectangulaire (4e type cristallin).

6. Dans l'hypothèse où l'on considère les molécules des corps comme formées d'un nombre défini d'atomes, lesquelles ne deviennent sensibles aux organes de nos sens que lorsqu'il y en a plusieurs d'agrégées ensemble, il est une distinction à faire, qui n'est pas superflue : elle consiste à admettre dans les corps simples l'existence :

1° D'une *force de cohésion atomique* en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes d'un même corps simple forment une molécule d'une forme déterminée ;

2° D'une *force de cohésion moléculaire* en vertu de laquelle plusieurs molécules d'un corps simple forment un agrégat.

Dans les corps composés on admet l'existence :

1° De la *force* d'*affinité*, en vertu de laquelle un certain nombre d'atomes de diverses espèces de corps simples forment une molécule d'une figure déterminée ;

2° La *force de cohésion moléculaire*, en vertu de laquelle plusieurs molécules du même corps forment un agrégat.

Il est quelques cas où l'on peut désigner :

Par l'épithète de *molécules simples*, les molécules des corps simples ; par l'épithète de *molécules composées*, les molécules des corps composés, et alors on peut distinguer celles-ci en *molécules incomplexes*, lorsqu'on les considère comme formées immédiatement de deux, de trois, de quatre corps simples, et en *molécules complexes*, lorsqu'on les considère comme formées de plusieurs groupes distincts d'atomes. Ainsi, une molécule de sucre anhydre sera une *molécule incomplexe*, tandis qu'une molécule de sucre hydraté sera une *molécule complexe*, parce qu'on y distingue du sucre et de l'eau ; il en sera de même d'une molécule de sulfate de potasse, en tant qu'on la considérera comme formée d'acide sulfurique et de potasse.

II. Force d'affinité.

7. Je vais considérer la force d'affinité sous trois aspects :

Premier aspect. Je la considérerai en elle-même de la manière la plus générale, abstraction faite de toute théorie.

Deuxième aspect. Je la considérerai relativement à l'antagonisme de propriétés que les corps qui lui obéissent peuvent présenter.

Troisième aspect. Je la considérerai relativement au non-antagonisme de propriétés qu'on remarque dans les corps qui lui obéissent.

PREMIER ASPECT. — DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE EN ELLE-MÊME D'UNE MANIÈRE GÉNÉRALE, ABSTRACTION FAITE DE TOUTE THÉORIE.

8. La force d'affinité agit sur tous les corps ; il n'en est aucun qui ne soit susceptible de s'unir avec quelques autres, et la combinaison chimique peut s'opérer, quel que soit l'état d'agrégation des atomes. Ainsi des solides s'unissent avec des solides, avec des liquides, avec des gaz ; des liquides avec des liquides, avec des gaz ; des gaz avec des gaz. Mais on se tromperait étrangement de penser que, dans tous les cas, la combinaison se fait également facilement, car depuis longtemps on a signalé comme y étant le plus favorable l'*état naissant*, c'est-à-dire l'état où se trouvent des atomes en présence au moment où ils perdent l'état solide, sans cependant être à l'état aériforme.

9. Mais une conséquence de la rapidité du décroissement de l'attraction moléculaire avec la distance qui sépare les atomes et les molécules, est que le nombre des espèces de corps simples susceptibles de s'unir ensemble pour former des composés définis est très limité.

Ainsi on connaît des composés binaires, des composés ternaires, des composés quaternaires, mais excessivement peu de composés quinternaires, et encore faut-il distinguer dans des composés ternaires et des composés quaternaires des corps qui sont formés ou qui paraissent formés d'un corps simple et d'un corps composé binaire ou ternaire, ou bien qui le sont de deux composés binaires, etc.

10. Rappelons que, dans l'état de la combinaison des corps doués de quelque énergie, il y a manifestation de chaleur, de lumière et d'électricité.

11. Rappelons les grands changements de propriétés qui sont, dans ce cas, le résultat de la combinaison, changements qui, bien rarement, peuvent se déduire des principes du composé lorsqu'il s'agit de comburants, de combustibles ou d'acides et d'alcalis.

12. Rappelons que, dans ces derniers composés, les mêmes corps ne se combinent qu'en un très petit nombre de proportions.

13. Quand on considère les combinaisons qui se font en proportions indéfinies, entre certaines limites cependant, on remarque qu'elles ont lieu entre des corps dont l'affinité mutuelle est médiocrement ou peu énergique. Exemples :

Comburants peu énergiques, ou, s'ils sont énergiques, ils ont ensemble de l'analogie.

Composés neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, etc., et corps neutre

solide, liquide, gazeux, ou corps médiocrement acide et corps médiocrement alcalin.

Tissus tels que la laine, la soie, et liqueurs colorées par des matières organiques.

Solides poreux et gaz.

Tissus du corps des animaux et eau.

14. Les mêmes corps unis en mêmes proportions, mais arrangés différemment, peuvent constituer des sous-espèces ou des espèces, suivant que les propriétés des composés qu'ils forment sont plus ou moins différentes.

J'ai dit que je considérais le spath calcaire et l'aragonite comme deux sous-espèces de sous-carbonate de chaux, par la raison qu'excepté la forme cristalline et quelques différences tenant pareillement à l'arrangement des molécules, les propriétés chimiques des deux corps sont identiques ou à peu près ; il en est tout autrement du sucre, de l'amidon et de la dextrine. Aussi, quoique ces corps à l'état anhydre soient représentés par 9 atomes d'oxygène, 12 de carbone et 18 d'hydrogène, ils diffèrent tellement à l'état anhydre et à l'état hydraté, que je les considère comme formant trois espèces parfaitement distinctes :

Sucre.	$^{9}O^{12}C^{18}H + 2(O^{2}H)$.
Amidon.	$^{9}O^{12}C^{18}H + O^{2}H$.
Dextrine	$^{9}O^{12}C^{18}H + O^{2}H$.

(*a*) Les corps assez analogues pour qu'on puisse les regarder comme formant une même série, présentent un phénomène extrêmement remarquable lorsqu'on les compare sous le rapport de l'affinité respective qui les sollicite à s'unir à un même corps. Ainsi tous les acides qui, séparément, se combinent à une base, n'ont point une tendance égale à y rester unis ; dès lors l'acide le plus fort expulse les autres pour en prendre la place ; il en est de même d'une série de bases salifiables à l'égard d'un même acide.

Exemples : L'acide azotique expulse l'acide carbonique d'un carbonate ;

L'acide sulfurique expulse l'acide azotique d'un azotate ;

La chaux expulse la magnésie unie à l'acide azotique ;

La baryte expulse la chaux unie à l'acide azotique ;

La potasse expulse la baryte unie à l'acide azotique.

La propriété en vertu de laquelle un corps en expulse un autre pour en prendre la place est appelée *affinité élective ;* mais remarquons dès à présent que l'affinité élective d'un corps relativement à d'autres n'est jamais absolue, mais bien relative aux circonstances où l'action chimique s'exerce. Il pourra donc arriver qu'il y ait des inversions d'affinité élective entre deux corps agissant dans des circonstances différentes.

(*b*) Un cas remarquable d'affinité élective a lieu lorsqu'un corps enlève en partie ou en entier un des principes à un composé ternaire ou quater-

naire, en même temps qu'une autre portion du corps remplace comme équivalent le principe expulsé. C'est ce que M. Dumas a appelé *substitution.* Par exemple, dans un composé d'oxygène, de carbone et de 6 d'hydrogène, il pourra arriver que l'on aura :

Oxygène + carbone +	{ 4 d'hydrogène . . / 2 de chlore. . . }	en outre, 2 Cl qui auront enlevé 2 H.
	{ 2 hydrogène . . / 4 chlore . . . . }	en outre, 4 Cl qui auront enlevé 4 H.
	| 6 chlore . . . . |	en outre, 6 Cl qui auront enlevé 6 H.

Je reviendrai sur ces deux cas.

15. Enfin, pour achever de considérer l'affinité en elle-même, il faut l'envisager encore sous le rapport de la *quantité* ou de la *masse* des corps qui réagissent les uns sur les autres. C'est surtout dans les affinités les moins énergiques que l'influence de la masse est évidente.

Dans toutes les actions du ressort de la mécanique proprement dite, on tient compte de la *masse*, c'est-à-dire du nombre des parties matérielles dont on considère les actions, ou, en d'autres termes, on tient compte de leurs masses respectives, et la mécanique rationnelle considère ces masses comme homogènes.

Dans un système de parties matérielles à l'état solide, une force donnée s'y distribue proportionnellement au nombre des parties ou proportionnellement à la masse du système.

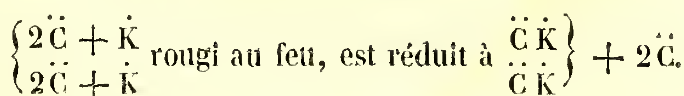
Exemple : {
Une force communiquant 1 de vitesse V à une masse M
communiquera . . . . . $\frac{1}{2}$ — à. . . . . 2 M
communiquera . . . . . 2 — à. . . . . . $\frac{M}{2}$

Le produit de l'action, ou la quantité du mouvement, est toujours constant et égal à VM :

$$1\,V \times 1\,M = 1\,VM$$
$$\frac{V}{2} \times 2\,M = 1\,VM$$
$$2\,V \times \frac{M}{2} = 1\,VM$$

Si, dans les actions chimiques, l'affinité ne croît pas indéfiniment comme la masse d'un des corps relativement à la masse de l'autre corps qui reste constante, cependant l'influence de la masse évaluée, en prenant l'équivalent de chaque corps pour unité de sa masse, est incontestable dans les exemples suivants.

Le carbonate de potasse représenté par 2 équivalents



$$\left\{\begin{matrix} 2\ddot{C} + \dot{K} \\ 2\ddot{C} + \dot{K} \end{matrix}\right. \text{ rougi au feu, est réduit à } \left.\begin{matrix} \ddot{C}\dot{K} \\ \ddot{C}\dot{K} \end{matrix}\right\} + 2\ddot{C}.$$

Lorsqu'on tient dans un ballon avec de l'eau bouillante

$$\left\{\begin{matrix} 2\ddot{C} + \dot{K} \\ 2\ddot{C} + \dot{K} \end{matrix}\right., \text{ la décomposition est moindre } \left. {}^{3}\ddot{C}^{2}\dot{K} \right\} + \ddot{C} \text{ dégagé.}$$

Dans le premier exemple, $2\ddot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $2\ddot{C}$ qui s'en dégagent.

Dans le deuxième exemple, $3\ddot{C}$ qui restent unis à $2\dot{K}$ sont plus fortement fixés que $\ddot{C}$ qui se dégage.

Lorsqu'on fait bouillir 5 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 3 parties d'eau, on observe qu'à mesure que l'eau se vaporise, il faut de plus en plus de chaleur, parce que la proportion de l'acide va en augmentant ; et comme c'est en raison de son affinité pour l'acide que l'eau exige plus de 100° pour bouillir, il est évident que la quantité d'acide croissant relativement à celle de l'eau, celle-ci est plus fortement attirée, et dès lors il faut plus de chaleur pour la vaporiser ; enfin, quand la température est parvenue à 327°, l'acide se vaporise lui-même, uni à 1 équivalent d'eau par équivalent d'acide.

2. B. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT A L'ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS QUE LES CORPS QUI Y OBÉISSENT PEUVENT PRÉSENTER.

16. Lorsqu'on envisage les corps relativement à l'intensité plus ou moins grande de leur tendance à s'unir ensemble et aux propriétés les plus générales que montrent les composés chimiques produits en vertu de cette forte tendance mutuelle à la combinaison, on est conduit à considérer l'affinité d'un corps comme antagoniste de l'affinité d'un autre corps auquel il s'unit ; il y a donc réciprocité d'énergie entre les deux affinités mutuelles, causes de la combinaison.

C'est de cette manière que j'ai toujours considéré :

Dans les corps composés, la *force acide* et la *force alcaline ;*

Dans les corps simples, la *force comburante* et la *force combustible.*

Force acide et force alcaline.

17. Abstraction faite de toute vue de généralisation ou de classification philosophique, on a distingué parmi les corps composés un groupe d'acides et un groupe d'alcalis, parce que les corps d'un groupe agissent autrement sur l'organe du goût et sur les couleurs végétales que les corps de l'autre groupe.

Lorsqu'on a voulu faire entrer cette distinction artificielle dans la science en lui donnant tout à la fois le triple caractère de la généralisation, de la précision dans l'expression et de l'exactitude dans l'application, on a été conduit à considérer les acides et les alcalis non plus

comme deux groupes distincts de corps, mais comme les deux extrêmes d'une série dont les intermédiaires participent plus ou moins des acides ou des alcalis par une analogie de composition ou de propriétés, sans qu'ils en possèdent les caractères distinctifs.

18. L'examen de ces corps intermédiaires, en montrant l'impossibilité de tracer une limite absolue entre les acides, les alcalis et les corps qui s'en rapprochent le plus, d'après la considération de la saveur *aigre* ou de la saveur *lixivielle* et d'une certaine manière d'agir sur les couleurs végétales, a fait reconnaître comme propriété vraiment caractéristique des acides et des alcalis, parce qu'elle leur est essentielle, la faculté qu'ils ont de se combiner ensemble, de manière que les combinaisons, produites en proportions convenables, ne manifestent plus les propriétés caractéristiques de l'acide et de l'alcali qui constituent la combinaison : il y a *neutralisation mutuelle de ces propriétés.* Dès lors l'acidité et l'alcalinité, à ce point de vue, ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes appartenant à des corps composés.

Puisqu'il y a des caractères différentiels fort prononcés entre les acides et les alcalis énergiques, et que ces caractères disparaissent par le fait de l'union mutuelle des corps composés qui les possèdent, on peut regarder l'acidité et l'alcalinité comme deux *forces antagonistes* ; et cette conclusion se trouve d'ailleurs parfaitement conforme à ce qui arrive dans la décomposition d'un sel par le courant électrique de la pile, lorsque l'acide va au pôle positif et l'alcali au pôle négatif.

18 *bis*. Une fois l'antagonisme des acides et des alcalis démontré par la neutralisation de leurs propriétés caractéristiques, on verra, en considérant les corps que l'analogie de composition et de propriétés place entre eux, qu'il est impossible d'établir un groupe d'acides et un groupe d'alcalis parfaitement circonscrits, d'après la propriété qu'auraient les premiers de rougir le tournesol, et d'après la propriété qu'auraient les seconds de former avec l'acide azotique des composés neutres au tournesol, lesquels, lorsqu'ils seraient à base d'un oxyde binaire, présenteraient le rapport de 1 d'oxygène de la base à 5 d'oxygène de l'acide (1).

En effet, le tournesol étant une matière organique rouge unie à de la potasse, il en résulte que la propriété qu'il a d'être rougi par les acides tient à ce que l'affinité élective de ce corps pour la potasse l'emporte sur celle de la matière rouge du tournesol. Dès lors, on conçoit qu'il peut y avoir des corps très analogues aux acides par leur tendance à s'unir aux bases, et qui cependant seront trop faibles pour enlever la potasse au tournesol, surtout si ces corps ont une forte cohésion et sont insolubles dans l'eau. C'est, en effet, ce qui a lieu pour la silice, les peroxydes d'é-

(1) Cette définition range parmi les alcalis l'ammoniaque, la magnésie, la chaux, la strontiane, la baryte, la lithine, la soude et la potasse.

tain, d'antimoine, etc. S'ils ne rougissent le tournesol que lorsqu'ils sont excessivement divisés, il n'est pas moins vrai que leurs combinaisons avec les bases salifiables ont plus de rapports avec les sels qu'avec aucun autre composé.

L'observation est la même pour des oxydes binaires qui forment avec l'acide azotique des composés dans lesquels l'acide renferme cinq fois autant d'oxygène que la base ; évidemment ces combinaisons sont des sels dont les oxydes possèdent l'alcalinité, quoique à un degré trop faible pour empêcher l'acide azotique auquel ils sont unis de rougir le tournesol.

19. Il suit de ce qui précède que, pour prendre une idée juste de l'acidité et de l'alcalinité que manifestent au plus haut degré les corps extrêmes d'une même série, par exemple, celle des oxacides et des oxybases, il faut concevoir des corps intermédiaires dans lesquels les propriétés sont excessivement affaiblies, si elles ne sont pas nulles. L'eau, par exemple, est neutre aux réactifs colorés ; mais tout le monde reconnaît qu'on peut la considérer comme corps basique ou alcalin, dans ses combinaisons définies avec les acides, et comme corps acide dans ses combinaisons définies avec les bases alcalines. Maintenant les termes de la série dont nous parlons n'ont point entre eux ce rapport mathématique qu'on observe entre les termes d'une série arithmétique ou géométrique. Enfin, les composés formés par l'union des corps extrêmes de la série sont neutres, tandis que les composés formés par l'union d'un corps extrême avec un corps intermédiaire ne le sont pas.

Force comburante et force combustible.

20. La conclusion à laquelle on est arrivé pour les corps complexes doués de l'acidité ou de l'alcalinité est absolument la même que celle où l'on arrive lorsqu'on veut établir une distinction entre les corps simples. Mais il y a une différence sur laquelle nous devons insister : c'est qu'il n'existe pas de caractères correspondant à la saveur et à l'action sur des corps colorés, pour distinguer les corps simples qui sont doués au plus haut degré de la propriété comburante ou de la propriété combustible, comme il en existe pour distinguer les acides d'avec les alcalis ; dès lors vous ne pouvez plus déduire immédiatement l'antagonisme des forces comburante et combustible d'un phénomène de neutralité, comme nous l'avons fait pour l'antagonisme des forces acide et alcaline d'après les considérations de la neutralité des composés salins.

21. Mais l'antagonisme de la force comburante et de la force combustible, sans avoir été explicitement défini par Lavoisier, a été implicitement admis par lui, lorsqu'il a fait résider la combustion dans l'union d'un corps simple comburant, l'oxygène, avec un corps combustible ; et

cette manière de considérer la combustion n'a point été, quoi qu'on en ait dit, renversée lorsqu'on a considéré le phtore, le chlore, le brôme, l'iode comme des corps analogues à l'oxygène.

22. Si nous avons égard maintenant à la décomposition par la pile des composés binaires formés d'oxygène, de chlore, de phtore, de brôme, d'iode, unis avec des corps décidément combustibles, nous voyons ceux-ci se rendre au pôle négatif, tandis que les premiers corps vont au pôle positif; dès lors nous sommes conduits, d'après ce résultat, à admettre l'antagonisme entre les deux forces dont nous parlons.

23. En définitive, nous arrivons donc à cette conclusion, que la *force comburante et la force combustible ne sont plus que des propriétés actives dérivées d'une affinité mutuelle des plus fortes, essentielles à des corps simples.* Nous ajoutons que, par des considérations analogues à celles que nous venons d'exposer, nous reconnaissons un antagonisme semblable entre des corps simples et des corps composés, tels que le cyanogène, etc.

3. C. DE LA FORCE D'AFFINITÉ CONSIDÉRÉE RELATIVEMENT AU NON-ANTAGONISME DE PROPRIÉTÉS DES CORPS QU'ELLE RÉUNIT.

24. Si à mon sens la distinction de l'affinité d'antagonisme, comme je viens de la présenter, est utile, dans les cas où il y a une grande affinité mutuelle entre deux corps, soit composés, soit simples, et modification profonde de leurs propriétés caractéristiques, il y aurait un véritable inconvénient à vouloir ramener toutes les combinaisons à deux forces antagonistes; c'est pour cette raison que je vais examiner des composés définis où cet antagonisme ne paraît pas exister dans leurs principes constituants.

Je conçois l'union de deux corps simples très analogues par leurs propriétés, et qui n'étant pas décidément comburants ou décidément combustibles, s'unissent en vertu d'une affinité dans laquelle il n'y a pas d'antagonisme; surtout si un grand nombre d'atomes sont nécessaires à la constitution d'une seule molécule.

La plupart des composés neutres, ternaires ou quaternaires d'origine organique, me paraissent très probablement formés directement d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, et d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote; ou s'il y a un composé binaire et un corps simple ou deux composés binaires unis ensemble, ces composés ne peuvent être réduits en deux matières distinctes dont l'une serait comburante ou acide, par rapport à l'autre qui serait combustible ou alcaline.

Les composés dont je parle contiennent plus d'atomes, et généralement beaucoup plus, que les composés formés incontestablement d'un comburant et d'un combustible. Non seulement les atomes combustibles, car-

bone et hydrogène, sont nombreux, mais leurs proportions relativement aux atomes d'oxygène sont telles, qu'ils sont en excès relativement aux proportions dans lesquelles ils constitueraient des composés stables tels que l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'eau, etc.

La composition des corps dont les éléments ne sont pas réunis en vertu de deux forces antagonistes se conçoit d'ailleurs parfaitement, lorsqu'on a égard, dans la plupart de ces composés, au grand nombre des atomes constituants et à la prédominance des atomes combustibles; leur formation n'ayant lieu que dans l'échelle de température très limitée où la vie des êtres organisés est possible, on conçoit encore très bien comment l'*affinité incomplexe* peut s'exercer au lieu de l'*affinité d'antagonisme*, à ces températures peu élevées; car alors les équilibres moléculaires de trois ou de quatre éléments sont possibles, tandis qu'à des températures plus élevées leur existence est impossible, des composés binaires stables, comme l'eau, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, des carbures d'hydrogène, de l'ammoniaque tendant alors à se former.

25. Il me semble très probable que les alcalis quaternaires appartiennent à cette catégorie de composés.

Nul doute que l'instabilité des composés organiques ne tienne en partie au grand nombre d'atomes dont leur molécule est formée.

Du moment où l'on considère l'attraction moléculaire comme une force universelle régissant toutes les matières que nous étudions, agissant aussi bien comme cohésion que comme affinité, il me semble incontestable que l'antagonisme de force animant des atomes ou des molécules de diverses espèces de corps n'est point une condition nécessaire de l'affinité, et que cela est vrai, surtout en général, lorsqu'il s'agit de molécules composées chacune de trois ou de quatre éléments et d'un grand nombre d'atomes.

DEUXIÈME GENRE. — FORCES PHYSIQUES.

26. L'influence des forces physiques, telles que la chaleur, la lumière, l'électricité dans les actions chimiques, est incontestable, puisque ces agents déterminent des combinaisons, des décompositions, et à la fois des combinaisons et des décompositions.

1. Chaleur.

27. Pour comprendre toute l'étendue du rôle de la chaleur dans les actions moléculaires, il faut rappeler qu'on lui attribue une action répulsive sur les molécules et les atomes de la matière, de sorte qu'elle est antagoniste, sous ce rapport, de toute force attractive tendant à mettre en contact mutuel ces mêmes molécules, ces mêmes atomes. Si nous avons distingué trois états d'équilibre dans la manière dont les molécules d'un

corps, en tant qu'il ne s'altère pas, sont affectées par ces deux forces, l'état solide, l'état liquide, l'état fluide élastique, il n'en est pas moins vrai qu'il existe pour ce corps autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de températures différentes auxquelles on l'expose.

28. La force attractive, considérée au point de vue physique comme antagoniste de la force répulsive de la chaleur, est appelée *force de cohésion*.

29. Si nous considérons la chaleur dans ses effets chimiques, nous verrons qu'elle produit trois genres de résultats A, B, C.

A. La chaleur décompose complétement les oxydes d'or, d'argent et de mercure, et incomplétement les peroxydes d'hydrogène et de manganèse.

B. Elle détermine des combinaisons, par exemple, celle du gaz oxygène avec le gaz hydrogène.

C. Elle détermine le chlore à s'unir avec l'hydrogène de la vapeur d'eau, de sorte que le chlore expulse l'oxygène de sa combinaison avec l'hydrogène pour en prendre la place ou s'y substituer.

2. Lumière.

30. La lumière, ou plutôt les *rayons* appelés *chimiques*, qui, dans un faisceau de lumière solaire, accompagnent les rayons qui nous rendent les corps visibles, produisent les trois genres de résultats A, B, C.

A. Les oxydes d'or, d'argent, sont décomposés par eux, mais non le peroxyde de mercure.

B. Le chlore et l'hydrogène se combinent à volume égal instantanément sous l'influence directe de la lumière solaire.

C. Le chlore dissous dans l'eau la décompose sous l'influence de la lumière solaire ; il y a production d'acide chlorhydrique, dégagement d'oxygène et formation d'acide chlorique.

3. Électricité.

31. L'électricité, soit qu'elle agisse instantanément sous la forme d'étincelle ou par commotion, soit qu'elle agisse d'une manière continue sous la forme dite de *courant*, produit encore des effets analogues aux précédents, A, B, C.

A. L'étincelle électrique décompose le gaz ammoniac, les gaz hydrogène arséniqué, séléniuré, sulfuré, phosphuré, carburé, etc.

B. Elle détermine l'union de l'hydrogène avec l'oxygène, tout aussi bien qu'avec le chlore.

C. Le courant électrique établi par la pile, de manière que l'électricité positive se rende dans une coupe de sel ammoniac humide, et l'électricité

négative dans du mercure contenu dans la coupe, donne lieu à une décomposition d'eau et de sel, en vertu de laquelle le chlore et l'oxygène se portent au pôle positif, tandis que l'ammoniaque avec l'hydrogène de l'eau et celui de l'acide chlorhydrique vont au pôle négatif, où ils constituent l'amalgame ammoniacal (mercure + Az^2H^6 + 2 H).

32. Le courant voltaïque décompose l'eau, et, chose remarquable, chacun de ses éléments se porte à chacun des pôles de la pile.

Un charbon qui sert de conducteur à un pôle, dans un flacon d'oxygène, brûle vivement en dégageant du gaz acide carbonique.

Le fer mis dans l'eau privée d'air n'en dégage pas d'hydrogène, mais s'il est rendu électro-positif par son contact avec un métal, il passera à l'état d'oxyde intermédiaire, et du gaz hydrogène sera mis en liberté.

4. Force physique inconnue (de contact ou catalytique).

33. Enfin, on connaît aujourd'hui un grand nombre de cas, en chimie, où des actions moléculaires, donnant lieu à des décompositions ou à des combinaisons, ou enfin simultanément aux unes et aux autres, sont déterminées par la présence d'un corps qui paraît, après l'action, être dans le même état qu'auparavant, de sorte qu'il agit sans qu'on soit fondé aujourd'hui à faire dépendre son influence d'une propriété particulière parfaitement définie : on exprime le fait en disant que le corps agit par *sa présence*, ce qui revient à dire qu'on ignore absolument en vertu de quelle propriété il agit. Exemples de ces actions : Le peroxyde de manganèse décomposant l'eau oxygénée.

L'oxyde de cuivre décomposant le chlorate de potasse à une température de 100°.

Une lame de platine déterminant la combinaison lente des gaz oxygène et hydrogène à une température de 200 à 300°.

34. L'action du ferment, dans la fermentation alcoolique, est rapportée, par quelques physiciens, à une influence de simple contact.

TROISIÈME GENRE. — FORCES MÉCANIQUES.

35. Quoique les forces mécaniques soient dans une catégorie fort différente de celle des forces physiques, cependant l'influence en est incontestable ; mais on se tromperait si l'on croyait qu'elles ont quelque chose de spécial, d'essentiel à l'action chimique, comme les forces physiques ; c'est, au reste, ce qui sera plus facile à comprendre lorsque nous aurons cité quelques exemples de l'une d'elles.

36. Si l'on comprime rapidement dans une pompe foulante un mélange de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, il y a inflammation produite par l'union de ces deux gaz et formation d'eau.

Est-ce le rapprochement des particules gazeuses par la compression qui a déterminé l'inflammation? Je ne le pense pas; les gaz vivement comprimés se sont assez échauffés pour que leur union se soit opérée.

Si vous chauffez dans un espace fermé un composé d'un principe immédiat fixe et d'un principe immédiat volatil, lesquels seront séparément indécomposables à la chaleur à laquelle on les expose, le composé ne sera pas altéré : telle est la craie, qui, fortement bourrée dans un canon de terre réfractaire, peut être chauffée jusqu'à la fusion sans altération, tandis que sous la pression de l'atmosphère, elle aurait été réduite en chaux et en acide carbonique. Une pression suffisante empêche donc la craie de perdre son acide carbonique.

C'est encore au moyen de la pression qu'on parvient à liquéfier l'arsenic et l'acide arsénieux, en les chauffant dans un espace où la température nécessaire à leur ébullition se trouve plus élevée qu'elle ne le serait sous la simple pression de l'atmosphère.

37. Si l'influence de la pesanteur ne paraît pas aussi prononcée dans les actions chimiques que l'influence de la division qu'on fait subir à un corps par des moyens mécaniques, et surtout que celle de la compression opposée à des corps expansibles, cependant il est incontestable qu'elle ne peut être négligée. Ainsi, dans l'adhésion de deux disques placés horizontalement, le disque inférieur n'étant pas soutenu, il est évident que la pesanteur de toutes les molécules de ce disque agit contre la force de cohésion des surfaces en contact. La pesanteur agit encore dans la couche superficielle de l'atmosphère pour empêcher la diffusion dans l'espace des molécules gazeuses qui la constituent.

§ II.

COMMENT ON PEUT CONCEVOIR LA FORMATION DES COMPOSÉS CHIMIQUES ET LEUR DÉCOMPOSITION AU MOYEN DE CES FORCES.

38. J'ai fait remarquer que l'*affinité élective* n'est point absolue, mais bien relative, *aux circonstances* dans lesquelles les corps agissent; de sorte que de deux corps a et b donnés qui sont susceptibles de s'unir chacun séparément à un troisième corps y, il pourra arriver que a dans une circonstance expulsera b de sa combinaison avec y, tandis que dans une circonstance différente, l'inverse aura lieu. Conséquemment il est vrai qu'il y a une *affinité élective* dans les deux cas; mais il est vrai encore qu'elle n'est point absolue, puisque dans un cas l'*affinité élective* appartient à a, tandis que dans l'autre elle appartient à b. On voit d'après cela combien l'étude de

l'affinité laisserait à désirer si l'on se bornait aux faits généraux précédemment exposés ; l'étude des circonstances qui ont une si grande influence sur l'ordre suivant lequel les corps se combinent dans leurs actions mutuelles est évidemment le complément nécessaire de la première étude. C'est en recherchant conformément à cette manière de voir, à évaluer l'influence des circonstances qui ont le plus d'énergie dans l'action chimique, qu'on prépare la solution de cette question finale : *Des corps étant donnés dans des proportions également données, et dans des circonstances de température, de pression, d'exposition à la lumière, d'état électrique, pareillement données, dire ce qui arrivera relativement à l'équilibre chimique, en déterminant les composés qui se formeront à l'exclusion d'autres composés qui seraient susceptibles d'être produits par les matières qui sont en présence, si les circonstances étaient différentes.* Il y a donc là une mécanique toute différente de la mécanique mathématique, puisque des circonstances qui n'ont aucune influence sur les actions que celle-ci étudie sont toutes-puissantes dans la mécanique chimique.

39. Nous allons envisager les actions chimiques les plus remarquables relativement à l'ensemble des forces que nous avons étudiées jusqu'ici isolément d'une manière générale pour en définir les effets, et nous aurons égard aux proportions pondérales suivant lesquelles les corps réagissent.

40. A ce point de vue, nous considérerons les actions chimiques sous deux aspects : l'aspect *synthétique* et l'aspect *analytique.*

1° *Aspect synthétique.* Sous cet aspect, nous étudierons surtout le produit de l'action chimique donnant lieu à des combinaisons.

2° *Aspect analytique.* Sous cet aspect, nous étudierons surtout l'action chimique relativement aux décompositions auxquelles elle donne lieu.

41. La synthèse et l'analyse sont deux opérations générales que la chimie emploie pour connaître les corps au point de vue de leur définition en espèces et au point de vue de l'examen de leurs propriétés. Il n'est aucune science où les idées que ces mots expriment soient aussi claires et aussi précises dans leur application : partout où il y a union, il y a synthèse ; partout où il y a séparation, il y a analyse. Mais c'est à cause de cette précision même dans les idées qu'il est bon d'insister sur ce que la plupart des distinctions dans les sciences tiennent à la faiblesse même de notre esprit ; que dès lors il faut les prendre pour ce qu'elles sont réellement. Aussi, sous le premier aspect où nous allons étudier les actions chimiques, il y aura souvent à la fois synthèse et analyse, mais nous fixerons particulièrement notre attention sur le produit synthétique, comme sous le second aspect il y aura à la fois analyse et synthèse, mais alors nous fixerons particulièrement notre attention sur les produits que l'analyse aura séparés.

Sous chacun des deux aspects où nous envisageons les actions chimiques, nous parlerons successivement de l'affinité de *solution*, de l'affinité *capillaire*, de l'affinité d'*antagonisme* et de l'*affinité sans antagonisme*.

PREMIER ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE SYNTHÉTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

42. C'est l'affinité en vertu de laquelle un liquide dissout un solide, un gaz et un autre liquide sans éprouver d'altération dans sa nature.

Ainsi l'eau dissout le sucre et le sulfate de potasse.

Elle dissout le gaz acide sulfureux et le gaz ammoniac.

Elle dissout l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique.

D'après cela l'affinité de solution n'existe pas lorsqu'un métal est dissous par un acide, puisqu'il y a décomposition d'une portion du dissolvant, soit de l'acide, soit de l'eau, soit à la fois de l'acide et de l'eau. Les chimistes de l'école de Lavoisier disaient que dans ces cas il y a *dissolution*, tandis que dans les précédents il y a *solution*.

a. *Solution d'un solide par un liquide.*

43. Deux cas se présentent dans la solution des solides par un liquide : dans le premier, on n'a aucune raison de croire que les molécules du solide soient changées dans leur constitution ; elles sont simplement désagrégées. L'action dissolvante l'emporte sur la force de cohésion moléculaire. Dans le deuxième cas, les molécules du solide éprouvent un changement de composition.

44. *Premier cas.* Dans la lutte de la force dissolvante d'un liquide contre la force de cohésion moléculaire d'un solide, il n'y a pas de phénomène parfaitement défini au moyen duquel on puisse distinguer un état d'équilibre entre les forces opposées qui correspondrait à la neutralité que nous ont offerte les composés d'un acide et d'un alcali énergique, et pour parler d'une manière plus générale, qui correspondrait aux différentes proportions que des corps doués de propriétés antagonistes présentent dans leurs combinaisons définies. A l'égard de l'action d'un liquide sur un solide, il existe autant d'états d'équilibre qu'on peut distinguer de solutions saturées d'un même corps, relativement aux proportions différentes qui constituent chacune d'elles, et qui résultent de la diversité des températures où elles ont été respectivement faites.

En cela, il y a analogie entre les différents états d'équilibre que manifestent les molécules d'un même corps observés à des températures différentes, lorsqu'elles sont sollicitées par la force de cohésion et la force répulsive de la chaleur ; mais il y a cette différence que la force dissolvante,

agissant par affinité, ne tend pas comme la force répulsive de la chaleur à écarter indéfiniment les molécules qu'elle sollicite.

Si, en général, la force dissolvante s'accroît par l'élévation de température, il existe des substances qui sont plus solubles à froid qu'à chaud, comme l'est l'hydrate de chaux et le butyrate de cette base relativement à l'eau ; il reste à savoir si les précipités qui se forment ont la même composition que les corps avant d'avoir été dissous.

45. *La force de cohésion moléculaire*, étant simplement surmontée dans une solution, lorsque la force dissolvante viendra à s'affaiblir, les molécules des corps dissous se réuniront, et souvent elles cristalliseront, si la séparation se fait lentement.

46. *Deuxième cas*. Si l'on conçoit facilement le cas où une solution s'opère sans que les molécules éprouvent de changements dans leur constitution, parce le dissolvant les dissout en s'y unissant, en les enveloppant de toutes parts, soit qu'il ne pénètre pas entre les atomes de la molécule, soit qu'il y pénètre, on concevra des solutions où les molécules dissoutes éprouvent un changement dans leur composition spécifique, parce qu'il y aura addition d'une portion du dissolvant qui se fixera en proportion définie à chaque molécule, ou qu'il y aura, au contraire, dissociation d'une partie des atomes des molécules.

47. Lorsque le sulfate de soude anhydre est dissous à froid dans l'eau, il y a combinaison d'eau accusée par un dégagement de chaleur, puis solution d'*une molécule de sulfate de soude hydraté*.

La solution, cristallisant à la température ordinaire, par évaporation spontanée, donne du sulfate de soude hydraté $\dddot{S}\ \dot{S}o + 10\ H\dot{H}$. De sorte qu'avant la solution une molécule de sulfate de soude a pris 10 d'eau.

Même résultat pour les chlorures binaires, qui, en se dissolvant dans l'eau, passent à l'état de chlorhydrates.

Chlorure d'antimoine, un peu d'eau . .	acide chlorhydrique + chlorure (solution). oxyde d'antimoine + chlorure (précipité).
— — beaucoup d'eau.	solution 6ClH + $\ddot{A}t\dot{A}t$ + aqua.
— de chrôme et eau.	chlorhydrate de chrôme.
— d'aluminium et eau.	— d'alumine.
Bichlorure d'étain, peu d'eau	cristaux hydratés.
— — beaucoup d'eau. . .	acide chlorhydrique et peroxyde d'étain.

48. Lorsque le dissolvant agit également sur les principes immédiats d'un composé dans beaucoup de cas, surtout lorsque ces principes n'ont pas une grande affinité naturelle, le composé seul éprouvera de grands changements dans la solution.

Peu d'eau dissout l'azotate de bismuth.

Plus d'eau sépare de la solution du sous-azotate.

Plus d'eau encore faisant disparaître le précipité, on doit considérer le

liquide non plus comme une solution d'azotate de bismuth neutre, mais comme du sous-azotate dissous dans de l'eau et de l'acide azotique.

b. *Solution d'un gaz dans un liquide.*

49. Lorsqu'un gaz est dissous par un liquide, la force antagoniste de l'affinité est la force répulsive dont les molécules des gaz sont animées, ou la force qui tend à maintenir l'état gazeux, *force* qu'on peut appeler *expansive* avec plusieurs auteurs.

Evidemment l'élévation de la température sera contraire à l'affinité du liquide pour le gaz.

Deux cas généraux peuvent avoir lieu dans la solution d'un gaz par un liquide :

1° Le gaz est dissous sans que sa molécule forme une combinaison définie avec le gaz liquide;

2° Le gaz est dissous de manière que sa molécule forme une combinaison définie avec le liquide.

50. *Premier cas.* Les gaz peu solubles dans l'eau, tels que l'azote, l'oxygène, l'acide carbonique, sont dans ce cas. La congélation défait la solution.

51. *Deuxième cas.* Les gaz très solubles forment très probablement des combinaisons définies qui peuvent se dissoudre en proportion indéfinie dans l'eau.

Le chlore forme dans l'eau refroidie au-dessous de 8° des cristaux d'hydrate; à une certaine température, la solution n'est plus que celle du chlore dans le liquide.

c. *Solution mutuelle de deux liquides.*

52. Il faut distinguer deux circonstances qui peuvent se présenter dans la solution de deux liquides : celles où ils s'unissent en toutes proportions sans former de combinaison définie, et le cas où une combinaison définie, formée d'abord, est dissoute ensuite en proportion indéfinie dans un des liquides.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

53. J'appelle affinité capillaire, l'affinité exercée par un corps solide, qui conserve sa forme apparente et qui agit surtout par les molécules de sa surface ; de là l'épithète de capillaire que je donne à l'affinité exercée dans cette circonstance.

L'affinité capillaire peut avoir lieu :

1° Entre deux corps solides ;

2° Entre un solide et des corps à l'état liquide ;

3° Entre un solide et des corps à l'état gazeux.

Les combinaisons produites sous l'influence de l'affinité capillaire sont généralement en proportions indéfinies, mais elles pourraient à la

rigueur avoir lieu en proportions définies, dans le cas d'une affinité prononcée entre le corps solide et celui qui s'y combine.

a. *Affinité capillaire entre deux solides.*

54. Le cas le plus remarquable de cette affinité est celui qui se manifeste dans le procédé de l'aciération du fer par voie de cémentation.

b. *Affinité capillaire entre un corps solide et un corps à l'état liquide.*

55. Cette affinité est extrêmement fréquente : tous les composés chimiques que l'on prépare dans les arts de la teinture et du tannage en sont des exemples.

56. On peut attribuer encore à l'affinité capillaire l'état où se trouve sinon toute l'eau qui donne aux tissus frais des animaux les propriétés physiques dont ils jouissent, du moins une portion de ce liquide.

c. *Affinité capillaire entre un solide et un gaz.*

57. Tous les corps poreux qui absorbent des gaz, des corps odorants, sont encore des exemples de l'affinité capillaire.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME

58. Dans l'état actuel de nos connaissances, l'affinité mutuelle des acides et des alcalis étant la plus forte que nous connaissions parmi celles des corps composés, un corps acide mis en présence de corps qui peuvent constituer un alcali ou une base salifiable déterminera la formation de ce dernier corps, et réciproquement.

Force acide et force alcaline.

a. *Force acide.*

59. *Premier exemple.* L'eau n'est pas décomposée par le fer à la température ordinaire pendant un contact de quelques heures ; si l'on ajoute au mélange de l'acide sulfurique, du gaz hydrogène se dégage pendant que l'oxygène forme avec le fer et l'acide sulfurique du sulfate de protoxyde de fer.

On fait donc dépendre la composition de l'eau de l'affinité de l'acide sulfurique pour l'oxygène et le fer constituant le protoxyde de ce métal.

Toutes choses égales d'ailleurs, plus le fer est divisé, plus le sulfate de protoxyde de fer produit se trouve dans des conditions de facile dissolution, et plus l'effet est rapide.

La diminution de la force de cohésion du fer opérée par voie mécanique (division physique), et la dissolution par voie chimique du composé produit, favorisent donc l'action chimique de l'acide, de l'eau et du fer.

60. *Deuxième exemple.* L'état électro-positif qu'un métal plongé dans un acide est susceptible de prendre peut encore concourir avec l'affinité

d'un acide pour un alcali et déterminer la formation de cet alcali aux dépens de l'eau : c'est ce qu'on observe surtout lorsqu'on met du zinc parfaitement pur dans de l'acide sulfurique faible, à peine est-il attaqué; mais s'il est allié d'un métal qui le rendra électro-positif, alors la décomposition sera plus ou moins rapide.

L'étain dans l'acide nitrique à 6° de l'aréomètre présente le phénomène remarquable d'une dissolution sans dégagement de gaz, par la raison que l'hydrogène provenant de l'eau décomposée forme de l'ammoniaque avec l'azote d'une portion d'acide décomposée; dès lors on peut dire que l'acidité donne lieu à la formation de deux bases, le protoxyde d'étain et l'ammoniaque.

61. Il est des cas où l'acide azotique très concentré n'a aucune action sur un métal qu'il dissoudrait s'il était moins concentré. Il suffit d'une circonstance légère pour déterminer l'action. Il est difficile de donner la cause précise de l'inertie des corps dans cette circonstance; cependant on peut comprendre que plus l'acide est pur, plus sa cohésion est grande relativement à la disposition qu'il a pour mouiller le métal.

b. *Force alcaline.*

Ce que nous avons dit de la force acide pour déterminer la production d'une base salifiable peut s'appliquer au cas contraire où un alcali est en présence d'éléments capables de produire un acide.

Exemples : 1° Ainsi la potasse, mise en contact avec l'eau et le zinc, donne lieu à un dégagement d'hydrogène et à une formation d'oxyde de zinc qui jouent le rôle d'acide relativement à la potasse.

2° Le changement de la stéarine, de l'oléine, etc., en glycérine et en stéarate et oléate sous l'influence alcaline.

3° La tendance du sulfure de potassium à se changer en sulfate par son union avec l'oxygène.

---

62. Si une température plus élevée que celle de l'atmosphère peut favoriser l'action de la force acide ou de la force alcaline, cependant il ne faut pas dépasser une certaine limite, du moins toutes les fois qu'il y a en présence des atomes de diverses espèces susceptibles de donner naissance à des composés doués à différents degrés de la volatilité; car alors les composés salins qui ne sont pas formés de principes immédiats fixes, tels que l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide silicique, la chaux, la strontiane, la baryte, etc., tendent à se réduire en composés binaires représentés par un comburant et un combustible ou à la fois par un de ces composés et un corps simple.

Force comburante et force combustible.

63. Les produits matériels de ces deux forces étant généralement des composés binaires, il doit arriver que ceux qui résultent de l'union d'un comburant énergique avec un combustible énergique auront une grande stabilité, et conséquemment pourront se produire à des températures très élevées ; dès lors il ne sera pas surprenant qu'en faisant réagir des acides oxygénés sur des combustibles à des températures fort élevées, au lieu d'obtenir des sels on n'obtienne que des oxydes.

Il est évident encore que dans les réactions d'un corps simple sur un composé binaire, où il y a substitution du premier à un des éléments du composé, l'élément expulsé doit être l'analogue du corps expulsant.

DE L'INTERVENTION DE LA FORCE EXPANSIVE DE LA CHALEUR RELATIVEMENT AUX FORCES COMBURANTE ET COMBUSTIBLE, ACIDE ET ALCALINE.

64. La force expansive de la chaleur peut intervertir l'ordre de plus grande affinité qu'on puisse observer entre des corps antagonistes.

Exemples : 1° Un comburant volatil médiocrement énergique, tel que l'iode, pourra être expulsé de sa combinaison avec un combustible fixe par un comburant beaucoup plus faible que lui, mais qui est capable de former un composé avec le combustible.

2° L'acide borique, qui a une acidité très faible, mais qui est fixe, est susceptible d'éliminer au feu l'acide sulfurique des sulfates à bases fixes.

4. AFFINITÉ SANS ANTAGONISME.

65. Une des conséquences de la manière dont nous avons envisagé la *force d'affinité considérée relativement au non-antagonisme des corps qu'elle réunit* (pages 133 et suiv.), c'est que cette affinité agit surtout dans l'intérieur des végétaux et des animaux pour former les principes immédiats dont les atomes sont nombreux et dans lesquels ceux qui sont combustibles prédominent sur les autres. Ce que nous venons de dire sur l'influence de la température dans l'action des corps explique comment ces unions sont possibles, puisque la température est peu élevée dans les êtres vivants, et que les corps réagissent en général à l'état naissant.

DEUXIÈME ASPECT. — DE L'ACTION CHIMIQUE AU POINT DE VUE ANALYTIQUE.

1. AFFINITÉ DE SOLUTION.

66. Si l'on se rappelle la manière dont nous avons envisagé l'affinité de solution au point de vue synthétique, les deux forces que nous avons dis-

tinguées dans les cas où le corps à dissoudre est solide ou bien gazeux, il sera facile d'expliquer l'influence des circonstances où ces deux sortes de solutions se défont.

A. 67. En effet, dans les cas de la solution d'un solide dans un liquide, l'affinité du liquide a surmonté la force de cohésion en vertu de laquelle le solide existait à cet état; en outre, nous avons vu l'influence de la chaleur pour favoriser ce résultat. Eh bien ! que la température de la solution s'abaisse ou que l'évaporation diminue la proportion du liquide par rapport au solide, et l'on concevra très bien comment, la force dissolvante s'affaiblissant, le corps dissous tendra à repasser à l'état solide, et pourquoi il se précipitera dès que le liquide sera parvenu au-dessous de la saturation. Maintenant, si les molécules qui se séparent en vertu de l'insolubilité sont dans une condition convenable, elles cristalliseront en vertu de leur cohésion mutuelle.

B. 68. Pour le cas de la solution d'un fluide élastique dans un liquide, on conçoit que l'élévation de la température, la diminution de la pression de l'atmosphère quelconque qui comprime la solution, favoriseront la séparation de ce fluide; dès lors il est facile, d'après cette considération, de s'expliquer l'effet du vide sur une solution de ce genre.

C. 69. Les vues précédentes sont applicables au cas où deux liquides étant dissous l'un par l'autre, ils diffèrent par la disposition à se coaguler ou par la disposition à prendre l'état élastique. En effet, on conçoit que l'action du froid pourra opérer la congélation de l'un à l'exclusion de l'autre, et qu'un résultat analogue, quant à la séparation des deux liquides, pourra avoir lieu par une élévation de température qui vaporisera l'un des deux, soit à l'exclusion de l'autre, soit en une proportion beaucoup plus forte.

2. AFFINITÉ CAPILLAIRE.

A. *Deux corps qui se sont unis par affinité capillaire à l'état solide.*

70. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans un espace limité peuvent, dans un espace illimité, être séparés par la chaleur, si l'un est volatil et l'autre fixe, soit absolument, soit relativement au premier.

71. Deux corps qui se sont combinés par cémentation dans une atmosphère neutre ou dans le vide peuvent être séparés par l'action d'un gaz comburant qui agira exclusivement sur l'un d'eux pour former un composé volatil. Ainsi, du platine qui se sera arséniuré par cémentation, de l'argent qui se sera sulfuré par cémentation, reviendront à l'état de pureté lorsqu'on les chauffera au milieu de l'air sans les fondre : l'arsenic se changera en acide arsénieux et le soufre en acide sulfureux.

B. *Un corps solide qui s'est uni à un corps qui était en solution dans un liquide.*

72. Dans beaucoup de cas, et en teinture, par exemple, où des étoffes ont enlevé des corps qui étaient en solution dans un liquide en se combinant intégralement avec les corps dissous, comme cela a lieu pour le coton et l'alun, la combinaison peut être détruite en élevant la température de l'eau et en la faisant agir en grande quantité.

Lorsque le sulfate de cuivre s'est uni à la laine à froid, on peut l'en séparer, du moins pour la plus grande partie, en faisant réagir une grande masse d'eau froide par des lavages successifs. Si l'on élevait la température, la séparation deviendrait impossible, parce que le soufre de la laine formerait, avec le cuivre, un sulfure insoluble.

L'eau peut enlever pareillement des matières colorantes neutres qui se sont fixées aux étoffes, et, à plus forte raison, des acides et des bases qui sont pareillement susceptibles de s'y combiner.

73. Si une étoffe s'est unie à l'acide ou à la base insoluble qui faisait partie d'un sel, on pourra séparer de l'étoffe ce principe en recourant à un corps qui en sera l'antagoniste, mais qui jouira de la propriété de former avec lui un composé soluble dans l'eau. C'est ainsi que de la laine, de la soie, du coton qui se sont unis à du peroxyde de fer par leur immersion dans un bain ferrugineux, peuvent être dépouillés de cet oxyde en les plongeant dans de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Lorsqu'il s'agit de la laine, il ne faut pas opérer au-dessus de 45° ; autrement on produirait, par l'effet de la chaleur, une combinaison de laine et d'oxyde de fer qui serait très stable.

74. Il est des cas où l'on peut séparer un corps qui a été fixé par affinité capillaire à un autre corps, en recourant à une affinité élective. Je citerai, pour exemple de ce cas, les faits suivants : On expose une gravure dans l'eau d'iode ; celui-ci se porte sur les noirs de la gravure, de préférence au blanc du papier. En appliquant la gravure dont les noirs sont iodés sur l'enduit amylacé d'une plaque de verre, l'image de la gravure apparaît en bleu d'iodure d'amidon ; puis en appliquant cette image bleue mouillée sur une plaque de cuivre, l'amidon se décolore, il cède l'iode au cuivre, et les traits des dessins sont reproduits sur ce métal en iodure cuivreux. Ces faits remarquables ont été découverts par M. Niepce de Saint-Victor.

C. *Un corps solide uni par affinité à un corps qui était à l'état gazeux.*

75. Les gaz et les vapeurs qui ont été absorbés par des solides peuvent en être séparés en totalité ou en grande partie, au moyen de la chaleur qui augmente la tension des fluides élastiques, condensés à la surface du solide, ou bien en exposant les solides au vide. Il est entendu que celui-ci doit être entretenu de manière que la vapeur ne s'y accumule pas.

76. La présence d'un liquide diminue beaucoup la faculté qu'ont cer-

tains corps poreux d'absorber les gaz : ainsi l'eau mise en contact avec le charbon saturé d'un gaz peu soluble met en liberté une portion de ce gaz.

3. AFFINITÉ D'ANTAGONISME.

77. L'affinité d'antagonisme, considérée au point de vue analytique, c'est-à-dire au point de vue des décompositions que les corps éprouvent, comprend les faits les plus complexes de la mécanique chimique ; et, ce qui arrive toujours dans les sujets compliqués, la difficulté inhérente à l'interprétation théorique de ces faits a été augmentée par le défaut de précision du langage dont on s'est servi pour exprimer cette interprétation. Cette remarque s'applique surtout à la manière dont on a parlé :

1° De la substitution d'un acide ou d'une base à un autre acide ou à une autre base, lorsqu'il y a précipitation d'un corps expulsé dans une solution saline ;

2° De l'échange mutuel opéré entre les principes immédiats analogues de deux solutions salines que l'on mèle, lorsqu'il peut se produire un sel moins soluble que ceux qui existaient avant le mélange.

78. En remplaçant l'expression de *force de cohésion*, dont Berthollet s'est servi pour expliquer la réaction par le mot *insolubilité*, je triompherai de la difficulté dont je parle.

Il est important de faire remarquer que le mot insolubilité employé dans le sens absolu désigne le *néant d'affinité* d'un liquide pour un certain corps ; dès lors on ne peut employer l'expression de *force d'insolubilité* ou même celle de *force de cohésion* pour expliquer théoriquement l'insolubilité d'un corps dans un liquide ; car supposons isolée *une molécule de gomme arabique :* elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il en est de même d'une molécule de *résine :* elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Nous prenons ces faits comme des propriétés essentielles à une molécule de gomme ou à une molécule de résine ; ils rentrent dans le cas général de l'affinité élective dont nous n'expliquons pas la cause première, mais dont nous exprimons l'existence en disant qu'il y a affinité entre l'eau et la gomme, entre l'alcool et la résine, et néant d'affinité ou insolubilité absolue entre l'alcool et la gomme, entre l'eau et la résine. Dans le cas de solution, il y a force d'affinité ; dans le cas d'insolubilité, il y a *néant de force.*

Si maintenant vous considérez un ensemble de molécules de gomme ou de résine, il est certain que la force de cohésion qui les réunit en *agrégat* tend à les maintenir contre tout changement, et qu'il ne peut y avoir de solution de l'agrégat sans que cette force soit surmontée ; mais évidemment dans le cas d'*insolubilité absolue* l'influence de la force de cohésion est nulle dans le phénomène, puisqu'on le conçoit clairement avec une

seule molécule libre de toute force de cohésion tout aussi bien qu'avec un ensemble de molécules (6).

79. Je vais examiner, au point de vue théorique, les six cas suivants, où il y a décomposition chimique, afin de rechercher les causes auxquelles on peut les attribuer :

Premier cas. Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles.

Deuxième cas. De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel.

Troisième cas. Influence de l'insolubilité considérée dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'un alcali à la solution d'un sel.

Quatrième cas. Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle des sels solubles.

Cinquième cas. Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau.

Sixième cas. Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire dont les éléments sont unis en vertu d'*affinités* simples non antagonistes (*substitution*).

PREMIER CAS. — *Action des dissolvants sur les principes immédiats d'un sel qui sont inégalement solubles.*

80. Si l'action des dissolvants est généralement plus faible que l'affinité d'antagonisme existant entre un acide et une base salifiable, ce serait une erreur d'en conclure que l'*affinité qui produit une neutralisation étant une force essentiellement supérieure à l'affinité d'un dissolvant pour les corps qu'il dissout, il n'y aura aucun sel susceptible d'être décomposé en tout ou en partie par un dissolvant dont l'affinité est plus ou moins différente pour chacun des principes immédiats de ce sel.* D'après les remarques faites précédemment (42 et suiv.), il est évident que la température à laquelle le dissolvant agira, et sa proportion relativement au sel, auront une grande influence sur le résultat.

81. Parmi les sels formés d'une base insoluble dans l'eau et d'un acide qui s'y dissout, il en est qui sont réduits par l'action de ce liquide en sous-sel et même en oxyde qui ne se dissout pas, et en acide qui se dissout en entraînant une proportion variable d'oxyde, ou plutôt de sous-sel. Un résultat inverse peut avoir lieu pour un sel dont la base est soluble et l'acide insoluble.

On voit donc comment l'*insolubilité d'un des principes d'un sel dans un liquide capable de dissoudre l'autre principe peut devenir une cause de la décomposition de ce sel.*

Cette décomposition peut être due à la faible affinité mutuelle des deux principes immédiats du sel, relativement à l'affinité du dissolvant, qui est d'ailleurs peu énergique ; ou bien encore à l'énergie de l'affinité du dissolvant pour un des principes du sel, ces principes pouvant, d'ailleurs, être unis en vertu d'une affinité énergique. Ces deux cas peuvent exister; mais ce serait aller au delà des faits connus que de vouloir ranger aujourd'hui les sels décomposables par un dissolvant en deux groupes relativement à la distinction que je viens d'établir.

82. Peu d'eau mise avec le stéarate de potasse ne l'altère pas ; mais 100 parties d'eau froide le réduisent en potasse qui est dissoute, et en bistéarate qui ne l'est pas.

On voit donc comment le principe soluble dans l'eau, la potasse, est séparé en partie par une quantité suffisante de ce liquide froid avec l'acide stéarique qui est absolument insoluble, et comment l'affinité de cet acide retient l'autre partie de la potasse.

83. L'éther, dissolvant mieux l'acide stéarique que la potasse, a une action fort différente de celle de l'eau. En effet, c'est de l'acide qu'il enlève au stéarate; et si on le fait réagir à chaud sur le bistéarate de potasse, on peut réduire celui-ci en stéarate neutre.

Une conséquence de l'action de l'eau et de l'éther sur le stéarate de potasse, est qu'on pourrait réduire ce sel en ses deux principes immédiats, en le soumettant à l'action successive de l'eau et de l'éther.

84. Enfin, l'alcool dissolvant également bien la potasse et l'acide stéarique, il n'y a pas de raison pour qu'il décompose le stéarate neutre de potasse et de bistéarate.

C'est aussi ce que l'expérience démontre. Ces deux sels sont dissous sans altération par l'alcool bouillant, et par le refroidissement ils s'en séparent en cristaux.

DEUXIÈME CAS. — *De la force d'expansibilité ou de la volatilité considérée relativement à la décomposition d'un sel par un acide, par un alcali ou par un sel.*

85. Un acide volatil est expulsé d'un sel par un acide plus fixe ou moins volatil que le premier, dans les circonstances où la réaction a lieu.

Prenons pour exemple une solution de carbonate de soude ou de potasse dans laquelle on verse de l'acide azotique; celui-ci s'unit à l'alcali, et le gaz acide carbonique se dégage avec effervescence. On conçoit que, dans le carbonate alcalin, la force expansive qui anime le gaz carbonique libre de toute combinaison, aux températures et aux pressions ordinaires, est surmontée en raison de l'affinité mutuelle de l'acide et de l'alcali ; mais cette force n'étant pas détruite pour cela, dès que l'affinité de l'acide azo-

tique pour l'alcali vient à concourir avec celle de l'acide carbonique, celle-ci s'affaiblit de toute la tendance qu'il a à prendre l'état gazeux, et il arrive un moment où la décomposition est opérée en vertu de cette tendance.

86. On conçoit qu'il y aura beaucoup de cas qui rentreront dans l'explication que je viens de donner de la décomposition d'un carbonate alcalin par l'acide azotique.

Ainsi on conçoit que, quand il s'agira d'un carbonate insoluble, l'acide décomposant devra être dans la condition de former une solution avec la base du carbonate.

On conçoit encore qu'il y aura tel acide fixe au feu, comme l'acide silicique, par exemple, qui, à l'aide de la chaleur, pourra décomposer des sels très stables, mais dont les acides sont susceptibles de se volatiliser, soit sans décomposition, soit en en subissant une.

87. Il est évident que, dans le cas où il s'agit d'un sel ammoniacal, dont la base est volatile, la force expansive intervient lorsqu'on a mis ce sel en contact avec une base fixe et dans des circonstances où l'ammoniaque peut prendre l'état élastique.

88. La théorie est encore applicable aux cas d'un sel ammoniacal, le sulfate, par exemple, qui est chauffé avec du sous-carbonate de chaux. On obtient du carbonate d'ammoniaque sublimé et un résidu fixe de sulfate de chaux. Les tendances différentes à l'expansion et l'affinité mutuelle des corps fixes d'une part, et l'affinité mutuelle des corps volatils d'une autre part, expliquent le résultat de la réaction des corps. En effet, la chaleur, tendant à volatiliser l'acide carbonique et l'ammoniaque d'une part, affaiblit l'affinité de l'acide sulfurique pour l'ammoniaque et celle de l'acide carbonique pour la chaux, en même temps que l'affinité mutuelle de l'acide sulfurique et celle de la chaux tendent à constituer un sel fixe à la température où le carbonate d'ammoniaque peut se former par l'affinité mutuelle de l'acide et de la base qui sont tous les deux volatils. Nous verrons plus tard la nécessité de considérer les affinités qui donnent lieu à la formation du sulfate de chaux et du carbonate d'ammoniaque, comme relative à la circonstance dans laquelle s'effectue la réaction, c'est-à-dire à une certaine température agissant sur des matières sèches.

TROISIÈME CAS. — *Influence de l'insolubilité dans la précipitation produite par l'addition d'un acide ou d'une base à la solution d'un sel.*

89. Lorsqu'un sel dissous dans un liquide est formé d'un principe immédiat soluble et d'un principe immédiat insoluble dans ce même liquide, on doit voir dans l'*insolubilité* du dernier principe une cause tendant in-

cessamment à opérer la décomposition du sel, puisque cette tendance est opposée à l'affinité dissolvante du liquide qui tend à retenir le principe soluble en solution.

De là les conséquences suivantes :

90. Première conséquence. — Toute force qui tendra à affaiblir l'affinité du principe soluble pour le principe insoluble favorisera la séparation des deux principes l'un d'avec l'autre. *Ce sera le cas de l'action d'un corps soluble doué d'une affinité antagoniste de celle du corps soluble.*

Premier exemple. Une solution de sulfate de magnésie précipite de la magnésie hydratée lorsqu'on y ajoute de la potasse, qui, en s'unissant à l'acide sulfurique, forme un sel soluble dans l'eau.

Deuxième exemple. Une solution de colombate ou de stannate de potasse précipite de l'acide colombique ou de l'acide stannique lorsqu'on y ajoute de l'acide azotique, qui, en s'unissant avec la potasse, forme un sel soluble dans l'eau.

91. Deuxième conséquence. — Toute force qui tendra à augmenter la tendance du principe insoluble à se séparer favorisera la séparation de l'un des principes du sel d'avec l'autre. Ce sera le cas de l'*action d'un corps soluble antagoniste du principe soluble, qui pourra former avec ce dernier un sel insoluble.*

Exemple. Une solution d'oléate de potasse dans l'eau est réduite par l'eau de chaux, l'eau de strontiane ou l'eau de baryte, en potasse pure qui reste en solution, et en oléate de chaux, de strontiane ou de baryte qui se précipite.

Il ne faut pas perdre de vue que, dans les cas particuliers qui rentrent dans le cas général dont je parle, le corps qui est mis en liberté n'a pas la faculté de dissoudre le composé qui se précipite.

92. Je pourrais, à la rigueur, me borner à ce que je viens de dire du troisième cas : cependant, pour les personnes qui veulent approfondir l'étude d'un des sujets les plus importants de la mécanique chimique, j'entrerai dans quelques détails propres à donner plus de précision à l'état actuel de nos connaissances, lorsqu'on envisage le sujet au point de vue critique.

93. Pour bien comprendre le troisième cas, il faut considérer deux bases puissantes en présence d'un acide puissant, ou deux acides puissants en présence d'une seule base dans un dissolvant neutre, comme se partageant également le principe antagoniste, ou, ce qui revient au même, se représenter les trois corps pêle-mêle. C'est dire que, dans cette solution, il n'y a pas de motifs pour croire à un arrangement moléculaire plutôt qu'à un autre.

a. Mais si un des acides en présence d'une même base a évidemment plus de puissance que l'autre, il y a une grande probabilité que la base est unie à l'acide puissant et que le sel est dissous dans l'acide faible.

Tel me semble être l'état du phosphate de chaux dissous dans l'acide acétique.

b. Lorsque deux acides puissants sont en présence d'une base, et que la combinaison de l'un de ces acides avec la base est insoluble dans l'eau, le sel insoluble se forme. D'après les idées que j'ai émises sur l'insolubilité considérée comme *néant d'affinité*, ce n'est point à la force de cohésion qu'il faut attribuer ce résultat, mais bien à l'*affinité* envisagée non plus d'une manière absolue, mais relative au dissolvant ou à son affinité pour les sels qui peuvent être produits. Or, si le *pêle-mêle* peut être admis dans le cas où deux principes puissants sont en présence d'un principe antagoniste également puissant dans un liquide dissolvant neutre, il n'en est plus de même si l'un des principes solubles peut former avec le principe antagoniste un composé insoluble ; car il est évident que, pour que ce composé ne se forme pas, le dissolvant représenté par le liquide neutre et le principe libre doit surmonter l'affinité en vertu de laquelle les deux corps ont tendance à faire un sel insoluble. Or, si le composé est réellement insoluble, on ne voit point pourquoi il ne se formerait pas, puisque les molécules sont libres dans leur état liquide.

Exemple. Le sulfate de baryte étant insoluble dans l'eau et dans la plupart des acides étendus de ce liquide, on voit comment l'acide sulfurique doit décomposer radicalement l'azotate de baryte et mettre l'acide azotique en liberté.

c. Il existe des sels insolubles formés d'un acide puissant qui sont susceptibles d'être décomposés par un acide puissant formant un sel doué d'une solubilité incontestable, quoique faible. Est-ce contre la théorie? Non. Ainsi le phosphate de chaux mis en présence de l'acide sulfurique donne du sulfate de chaux. Pourquoi? Parce que la base tend à se partager entre les deux acides, et que l'acide phosphorique peut perdre de la chaux sans cesser d'être attiré par elle ; alors il devient phosphate acide de chaux, lequel est soluble dans l'eau. Maintenant le sulfate de chaux étant bien moins soluble, il se sépare ; et il y a plus, car il est possible de séparer toute la chaux de l'acide phosphorique en employant une quantité suffisante d'acide sulfurique, et si l'on remplace l'eau par l'alcool qui ne dissout pas le sulfate de chaux, conformément aux idées précédentes, on favorise la décomposition totale du phosphate de chaux.

d. Le rôle que je fais jouer au dissolvant est justifié encore par beaucoup d'exemples. Les sous-carbonates sont décomposés avec une grande facilité par la plupart des acides capables de dissoudre les bases, de sorte que si la solution n'a pas lieu, la décomposition ne s'opère pas.

Le sous-carbonate de baryte n'est pas décomposé par l'acide azotique concentré, qui ne peut dissoudre l'azotate de baryte ; mais ajoutez de l'eau, la décomposition s'opère.

e. L'azotate d'argent en solution dans l'eau n'est pas décomposé par

l'acide oléique, lequel est tout à fait insoluble dans ce liquide ; mais si l'on dissout l'acide dans l'alcool et qu'on le mêle à une solution alcoolique d'azotate d'argent, l'oxyde quittera l'acide azotique pour se précipiter à l'état d'oléate, lequel est insoluble dans l'acide azotique étendu d'alcool.

f. La proportion du dissolvant variant, l'ordre d'affinité peut être fort différent avec des proportions différentes. L'exemple le plus remarquable est celui du sous-carbonate de potasse ou de soude en présence de l'eau et de la chaux.

Exemple. Lorsqu'on traite 4 parties de sous-carbonate de potasse par 2 de chaux préalablement éteinte et 70 d'eau froide, la chaux enlève tout l'acide carbonique à la potasse (sauf une petite quantité qui peut rester unie à la potasse ou se trouver à l'état de sous-carbonate de chaux dissous dans l'eau de potasse. Il est évident que, dans cette circonstance, la potasse à l'état de solution où elle se trouve, étant incapable de dissoudre le sous-carbonate de chaux représenté par son acide carbonique et la chaux en présence, elle cède son acide à la chaux, et le composé se précipite. Mais si l'on fait concentrer le liquide, la potasse acquiert assez d'énergie pour s'emparer de l'acide carbonique qui s'était d'abord uni à la chaux. Dans cette circonstance, il faut considérer deux bases en présence d'un acide. La chaux est insoluble, pour ainsi dire, dans la petite quantité d'eau où se passe la réaction, tandis que la potasse et l'acide carbonique peuvent s'y dissoudre. Eh bien, c'est en vertu cette affinité de la potasse et de la solubilité de l'acide carbonique dans cette potasse que la chaux, corps insoluble, lui cède son acide, parce qu'en effet la potasse a bien plus d'énergie alcaline que la chaux.

g. Il existe des cas, je l'avoue, où il est difficile de prévoir les résultats de l'action des corps mis en présence : par exemple, lorsque des bases inégalement puissantes sont en présence d'un même acide avec lequel elles peuvent former des sels très inégalement solubles. Ainsi, quand vous versez de la potasse dans du sulfate de chaux, celle-ci est séparée, parce que la chaux est moins soluble que le sulfate de chaux, et que la potasse est plus puissante comme alcali. Mais si l'on versait de l'eau de chaux dans de l'eau saturée de sulfate de potasse, ne pourrait-on pas dire que le sulfate de chaux étant peu soluble, il devrait se produire en raison de son peu de solubilité ?

QUATRIÈME CAS. — *Influence de l'insolubilité dans la décomposition mutuelle de deux sels solubles qui ne contiennent ni un même acide, ni une même base.*

94. L'influence de l'insolubilité dans le mélange de deux sels différant par l'acide et la base, mais dissous par un même liquide, est si grande, qu'en général on peut prévoir l'ordre suivant lequel deux acides et deux bases alcalines qui seront en présence s'arrangeront pour

constituer deux sels, lorsqu'on sait d'ailleurs le degré de solubilité dans le dissolvant des différents sels que les acides et les bases en présence peuvent constituer. La prévision du résultat de la réaction n'est pas bornée au cas d'insolubilité de l'un ou des deux sels nouvellement produits, elle s'applique encore au cas où les nouveaux produits, sans cesser d'être solubles, l'étant inégalement, la proportion du dissolvant est insuffisante pour les tenir tous les deux en solution.

C'est à Berthollet que l'on doit la généralisation des faits concernant la décomposition mutuelle de deux sels différant l'un de l'autre par l'acide et la base, généralisation qu'on peut formuler ainsi : *Toutes les fois que deux sels différant par l'acide et par la base sont dissous dans un même liquide, ils se décomposent mutuellement, si du mélange de leurs solutions respectives il résulte un ou deux sels moins solubles qu'ils ne le sont, et si d'ailleurs ils ne peuvent produire un sel double.*

Exemple. Supposons des quantités équivalentes d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, de soude et de magnésie, dissoutes dans l'eau.

On peut, avec Berthollet, les considérer comme pêle-mêle, tant que l'eau est en quantité suffisante pour les dissoudre.

Mais faisons évaporer à chaud la liqueur, du *chlorure de sodium* cristallisera à la surface du liquide ; de l'eau provenant de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène de la soude se formera ; enfin du *sulfate de magnésie* restera en solution. Ce résultat est conforme à la loi, puisque dans l'eau chaude le chlorure de sodium est moins soluble que le sulfate de magnésie.

Exposons la solution convenablement concentrée à une température voisine de 0°, du sulfate de soude hydraté cristallisera et du chlorhydrate de magnésie restera en solution. Résultat encore conforme à la loi, puisque à une basse température le sulfate de soude hydraté est moins soluble que le chlorhydrate de magnésie.

95. La loi de Berthollet est une des plus belles généralisations de l'observation appliquée à la théorie des actions moléculaires. Cependant en en rapportant la cause à la *force de cohésion*, il s'est servi d'une expression qui a donné lieu à des *critiques fondées* et aussi à des *interprétations inexactes.* En effet, la *force de cohésion* agissant sur des molécules homogènes simples ou composées, il faut que celles-ci existent préalablement ; et, en outre, comme plusieurs molécules sont nécessaires pour constituer un agrégat, il en résulte, comme je l'avais fait remarquer dès 1818, que la décomposition d'une molécule d'azotate de baryte par une molécule de sulfate de potasse serait impossible, par la raison que l'échange ne donnant lieu qu'à une seule molécule du sulfate de baryte, il ne pourrait point y avoir d'agrégat ; dès lors il serait impossible que la force de cohésion pût avoir quelque effet d'après cette considération. Je proposai à Berthollet de substituer l'expression d'*insolubilité* à celle de *cohésion;* il

approuva ma proposition et m'autorisa à le dire. C'est conformément à cette manière de voir que j'ai considéré l'insolubilité et que j'ai défini la constitution d'une molécule d'un corps composé, en la faisant dépendre de la *force d'affinité*, à laquelle obéissent les atomes des corps simples qui la composent, tandis que j'ai fait dépendre la constitution de l'agrégat de plusieurs de ces molécules, de la *force de cohésion moléculaire* qui les réunit (6). Or, comme l'insolubilité dans un liquide se conçoit parfaitement, aussi bien avec une seule molécule qu'avec plusieurs, ainsi que j'en ai fait la remarque précédemment (78), on ne pourrait admettre avec quelque raison qu'il n'y aurait pas de décomposition mutuelle, si l'on mêlait à l'état de solution une molécule de sulfate de soude avec une molécule d'azotate de baryte.

96. Exposons maintenant la manière dont nous concevons, au point de vue mécanique, la décomposition mutuelle de deux sels solubles dissous dans un même liquide.

Lorsqu'un sel est dissous par un liquide, sans que sa molécule éprouve de changements de constitution, la force dissolvante surmonte simplement la *force de cohésion moléculaire*. Tel est le cas de l'eau dissolvant le sulfate de potasse ou l'azotate de baryte.

Si les solutions des deux sels sont mêlées, la force du dissolvant étant très faible relativement aux forces antagonistes qui sollicitent les deux acides et les deux alcalis à constituer deux composés neutres, et ces acides et ces alcalis, ou le sulfate de potasse et l'azotate de baryte, étant pour ainsi dire à l'état naissant, se trouvent dans la condition la plus favorable à l'action chimique; dès lors on conçoit que la force dissolvante du liquide étant beaucoup trop faible pour surmonter la force d'affinité d'antagonisme en vertu de laquelle l'acide sulfurique et la baryte tendent à former un sulfate insoluble, ce sulfate doit se former et apparaître à l'état solide. Il est évident que, vu la mobilité des principes immédiats des deux sels dissous, vu l'insolubilité du sulfate de baryte, c'est-à-dire le néant d'affinité de l'eau pour le dissoudre, il n'y a pas de motif pour croire que le précipité de ce sulfate ne se fasse pas.

97. Dès que nous admettons qu'une molécule de sulfate de potasse et une molécule d'azotate de baryte doivent se décomposer mutuellement, les forces d'affinité présidant à la constitution des molécules composées, il est évident que c'est l'*affinité de la baryte pour l'acide sulfurique, supérieure à celle de l'acide sulfurique pour la potasse, qui détermine la décomposition et non la force de cohésion*. Celle-ci ne peut agir que pour réunir les molécules de sulfate de baryte, après qu'elles ont été formées.

98. Il importe de faire observer que, conformément aux idées de Berthollet, nous considérons l'affinité non plus comme absolue, mais comme relative aux circonstances; et pour dissiper toute incertitude, nous allons reprendre l'action mutuelle du sulfate d'ammoniaque et du sous-carbo-

nate de chaux. L'expérience citée plus haut, dans laquelle ces deux sels, chauffés par la voie sèche, donnent du carbonate d'ammoniaque et du sulfate de chaux, est bien instructive lorsqu'on l'oppose à celle-ci : On fait dissoudre dans l'eau le sulfate de chaux obtenu précédemment, on ajoute du carbonate d'ammoniaque qui a été recueilli par sublimation, et, conformément à la loi de Berthollet, on obtient du sulfate d'ammoniaque dans l'eau et du sous-carbonate de chaux précipité. En expliquant maintenant ce dernier résultat conformément à la loi de Berthollet, nous admettons nécessairement que l'affinité est relative aux circonstances, puisque par la voie sèche nous avons considéré précédemment l'affinité comme cause d'effets inverses de ceux qui sont produits par la voie humide.

99. S'il est incontestable que, dans la plupart des cas où la décomposition de deux sels s'opère au sein de l'eau, on peut négliger de prendre en considération l'influence de l'affinité de l'eau pour le sel qui reste en solution, cependant je crois qu'il y aurait de l'inconvénient à généraliser cette manière de voir à tous les sels et à tous les dissolvants. Il pourrait y avoir tel résultat où l'influence de l'insolubilité serait modifiée par l'affinité du dissolvant pour l'acide et la base qui resteraient en solution.

CINQUIÈME CAS. — *Intervention d'un corps combustible dans la décomposition d'un sel dissous dans l'eau.*

100. Il existe des sels qui sont indécomposables par des combustibles que l'on plonge dans leurs solutions aqueuses. Tels sont :

Les sels de potasse,	Les sels de fer,
— de soude,	— de zinc.
— de lithine,	— de cobalt,
— de baryte,	— de nickel,
— de strontiane,	— d'urane,
— de chaux,	— de chrôme,
— de magnésie,	— de titane.
— de manganèse.	

101. Il en existe d'autres qui sont décomposés dans cette circonstance. Tels sont :

Les sels d'étain, — de plomb, — de cuivre, — de bismuth, — d'antimoine, — d'arsenic, — de tellure.	Ils sont réduits à l'état métallique par le fer et le zinc.

Les métaux précités réduisent l'azotate de mercure, ainsi que l'azotate d'argent ; le mercure réduit ce dernier sel et les composés suivants :

Chlorure de palladium,
— de rhodium,
— de platine,
— d'osmium,
— d'iridium,
— d'or.

102. Quatre forces peuvent concourir à produire les phénomènes précédents ; mais je ne prétends pas dire qu'en réalité, dans tous les cas indistinctement, elles agissent toutes les quatre simultanément.

Ces forces sont :

1° La force combustible du corps précipitant qui tend à l'unir soit à l'oxygène soit au chlore ;

2° La force alcaline du nouvel oxyde qui tend à le combiner avec l'acide du sel ;

3° L'état électro-négatif du corps précipité résultant de son contact avec le corps précipitant ;

4° L'affinité du corps précipitant pour le corps précipité.

Premier exemple. Un cylindre de zinc étant plongé dans les couches supérieures d'une solution de 1 partie d'acétate de plomb dans 9 parties d'eau ; il ne se dégage pas de gaz.

Le plomb se dépose en lamelles sur le zinc, et les lamelles s'accroissent par la partie inférieure ; dès lors une fois le zinc couvert d'une couche de plomb, cette couche s'accroît hors de la partie qui touche le zinc.

On explique avec M. Th. de Grotthus le premier dépôt par l'affinité du zinc pour l'oxygène, supérieure à celle du plomb pour le même corps, et par l'affinité de l'oxyde de zinc pour l'acide acétique supérieure à celle de l'oxyde de plomb pour le même corps.

Dès qu'il existe une couche de plomb sur le zinc, telle que le plomb s'accroît hors de la partie de la couche qui touche au zinc, on admet qu'il s'est formé un couple voltaïque : de sorte que le zinc étant le pôle positif, il attire l'acide acétique et l'oxygène de l'eau, et il se produit de l'acétate de zinc, tandis que l'oxyde de plomb et l'hydrogène de l'eau se portent vers le plomb qui est le pôle négatif, et là il se produit de l'eau aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène de l'oxyde, en même temps que le plomb, par suite de sa force de cohésion, s'agrége à celui qui avait été précipité en premier lieu.

Dans cette réaction il n'y a pas d'affinité entre le zinc et le plomb.

Deuxième exemple. Lorsqu'on met 20 parties de mercure dans un vase conique, et qu'on verse dessus 60 parties d'eau tenant 8 parties d'azotate

d'argent, on obtient un précipité métallique appelé *arbre de Diane*. Dans ce cas la quatrième force, l'affinité du métal précipitant pour le métal précipité agit, car l'arbre de Diane est un amalgame d'argent et non de l'argent pur.

Troisième exemple. Lorsqu'on met du zinc dans un chlorure d'or, on obtient de l'or précipité.

Dans ce cas la précipitation est opérée par la force combustible du précipitant, pour le chlore, force qui est supérieure à celle du métal précipité.

103. Puisque les comburants et les acides se portent vers les corps électrisés positivement, on peut concevoir qu'un métal qui sera rendu électro-positif d'une manière quelconque, pourra en déplacer un autre de sa dissolution, par la raison que le premier étant plus chargé d'électricité positive que le second, repoussera celui-ci, tandis qu'il se combinera à l'oxygène et à l'acide qui étaient unis à ce dernier.

SIXIÈME CAS. — *Intervention d'un corps comburant dans la décomposition partielle d'un composé ternaire ou quaternaire dont les éléments sont en général unis en vertu d'affinités incomplexes* (substitutions).

104. Les corps dont je vais examiner la décomposition partielle appartiennent en grand nombre à la classe des composés ternaires et quaternaires dont les éléments paraissent généralement avoir été réunis en vertu d'affinités incomplexes, de sorte que leur composition ne se représente pas par un comburant et un combustible, ou par un acide et un alcali. Ils appartiennent donc à la catégorie des produits de l'organisation qui présentent des corps dont la molécule se compose généralement d'un grand nombre d'atomes (24). S'il existe des corps susceptibles d'éprouver le genre de décomposition partielle que j'examine, qui ont été considérés comme formés d'un comburant et d'un combustible complexe, tel que l'acide acétique, l'acide benzoïque, ou bien encore de deux composés, tel est l'éther dans l'hypothèse de l'éthérène, ces corps présentent un nombre plus ou moins grand d'atomes dans leurs molécules, et la force d'affinité d'antagonisme qu'on peut admettre entre leurs principes n'est jamais très énergique, comme elle l'est dans les sels et dans les composés binaires de la nature inorganique.

105. Gay-Lussac observa le premier fait du genre de décomposition partielle que nous examinons ; il vit que la *cire d'abeilles, soumise à l'action du chlore, laisse dégager 2 atomes d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, tandis qu'elle fixe 2 atomes de chlore.*

M. Dumas et M. Laurent se livrèrent, chacun de son côté, à de nombreuses recherches qui donnèrent une très grande généralité à l'obser-

vation de Gay-Lussac. M. Dumas, sous le titre de *loi de substitution*, résuma les siennes dans les termes suivants :

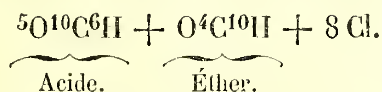
Quand on traite une substance organique hydrogénée par le chlore, le brôme, l'iode ou l'oxygène, etc., ces corps lui enlèvent généralement *de l'hydrogène, et, pour* 1 *équivalent d'hydrogène enlevé, il se fixe* 1 *équivalent de chlore, de brôme, d'iode ou d'oxygène dans le composé.*

Avant d'expliquer ce résultat conformément à toutes les idées que j'ai émises déjà sur l'affinité incomplexe et sur l'affinité complexe d'antagonisme, je vais restreindre la loi dans ses limites, en développant le motif du mot *généralement*.

A. *Exceptions à la loi des substitutions.*

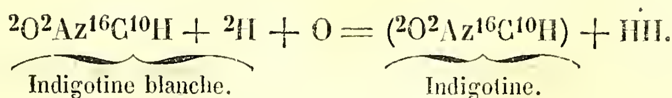
Il est des cas où le chlore s'ajoute à un composé hydrogéné sans en éliminer d'hydrogène.

Exemple : 8 atomes de chlore se combinent intégralement à 1 atome d'éther pyromucique :

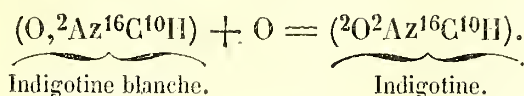


Il y a des cas où l'oxygène s'ajoute à un composé hydrogéné, ternaire ou quaternaire, sans en séparer d'hydrogène, ou sans substitution, s'il y a séparation d'hydrogène.

Exemple :



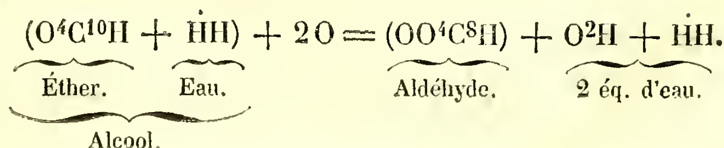
Dans l'hypothèse où l'on considérerait l'indigotine blanche comme de l'indigotine désoxygénée, on aurait :



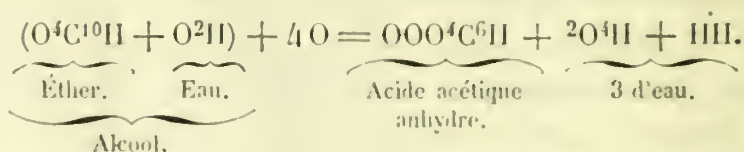
B. Enfin, il est un cas où la loi de substitution n'est vraie qu'avec une des hypothèses que l'on peut faire sur l'arrangement des atomes constituant un composé.

Lorsque l'oxygène agit sur l'alcool, il peut produire de l'aldéhyde ($^{2}O^{4}C^{8}H$) ou de l'acide acétique ($^{3}O^{4}C^{6}H$), suivant qu'il agit par 2 atomes ou par 4 atomes. Eh bien ! la loi de substitution n'est exacte qu'autant que l'on adopte la composition précédente de l'aldéhyde et celle de l'acide acétique anhydre.

Exemple :

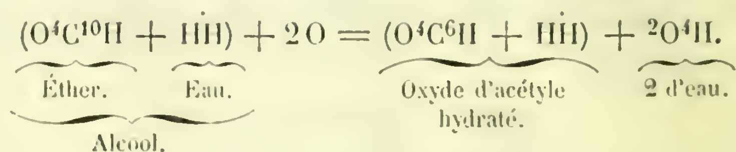


Ainsi, pour 1 atome d'oxygène fixé dans l'aldéhyde, il y a 2 atomes d'hydrogène qui ont été expulsés de l'éther par l'autre atome d'oxygène:

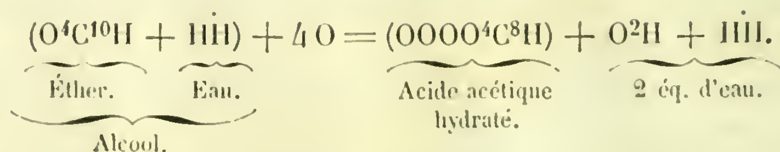


Ainsi, pour 2 atomes d'oxygène fixés dans l'acide acétique anhydre, il y a 2 atomes d'oxygène qui ont expulsé 4 atomes d'hydrogène de l'éther.

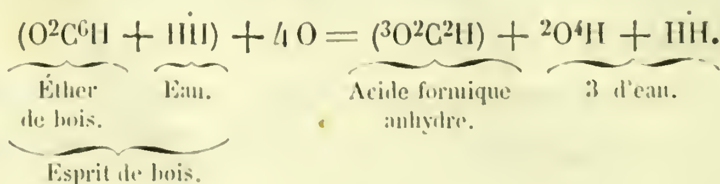
Anomalie. — Mais si l'on admet, non plus l'existence de l'aldéhyde (${}^2O^4C^8H$), mais l'existence de l'oxyde d'acétyle hydraté ($O^4C^6H + H\dot{H}H$) constitué par les mêmes atomes, mais arrangés autrement, la loi ne s'observe plus :



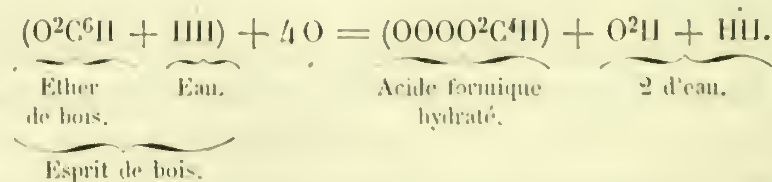
Même résultat si l'on considère l'acide acétique hydraté, comme (${}^4O^4C^8H$) :



Lorsque 4 atomes d'oxygène agissent sur l'esprit de bois et qu'il produit de l'acide formique (${}^3O^2C^2H$) :



Anomalie. — Mais si l'on considère l'acide formique hydraté comme (${}^4O^2C^4H$) :



106. Il est peut-être utile de faire remarquer que dans le cas où l'on considérerait l'alcool et l'esprit de bois comme composés immédiatement de (${}^2O^4C^{12}H$), de (${}^2O^2C^8H$) :

1° La loi ne pourrait s'appliquer au cas de la formation de l'aldéhyde ou de l'oxyde d'acétyle hydraté ;

2° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide acétique anhydre aux dépens de l'alcool, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède ;

3° Elle ne s'appliquerait pas au cas où l'on admet l'existence de l'acide formique anhydre aux dépens de l'esprit de bois, mais bien au cas où l'on admet l'existence de l'acide hydraté : résultat inverse de celui qui précède.

107. Je vais expliquer maintenant la manière dont je comprends les faits généraux des substitutions.

Lorsqu'il y a substitution du chlore dans un composé hydrogéné ternaire ou quaternaire :

La CAUSE PREMIÈRE est l'*affinité d'antagonisme* du chlore pour l'hydrogène.

La SECONDE CAUSE est l'inertie des molécules déshydrogénées en tout ou en partie, concourant avec leur affinité pour le chlore qui remplace l'hydrogène enlevé.

Le chlore agit sur l'hydrogène qu'il sépare, non instantanément, mais lentement ; dès lors la température ne s'élevant pas, ou que très peu, l'inertie des molécules déshydrogénées peut maintenir les atomes restant contre des forces comburante et combustible tendant à former des composés binaires stables; et cette inertie est d'autant plus efficace que, toutes choses égales d'ailleurs, le nombre de ces atomes est plus considérable relativement à ceux qui sont séparés, et, en outre, que le chlore qui est susceptible de se combiner avec l'oxygène, le carbone, l'hydrogène et même l'azote, par affinité d'antagonisme, peut se combiner encore par affinité incomplexe avec des composés d'oxygène et de carbone, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène. Ajoutons que la lumière du soleil, qui est très efficace dans la substitution du chlore à l'hydrogène, a une *action toute spéciale*, comme on sait, dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène, soit que celui-ci soit libre, soit qu'il soit uni à l'oxygène, doit avoriser aussi la substitution. En définitive, *dans la substitution du chlore à l'hydrogène, le chlore qui entre dans le composé s'y combine à l'état naissant, et en général dans une condition de lumière favorable à son union avec l'hydrogène expulsé.*

Enfin, c'est l'inertie des atomes qui restent unis ensemble et au chlore, de manière à constituer une molécule aussi complexe que l'était la molécule primitive, qui explique comment le chlore peut se maintenir en présence de l'hydrogène non expulsé sans former d'acide chlorhydrique, et comment il se trouve alors dans une condition semblable à celle de l'oxygène qui, faisant partie d'un composé hydrogéné ternaire tel que l'acide stéarique, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'eau,

ou semblable encore à celle de l'azote qui, dans un composé quaternaire tel que la fibrine, l'albumine, la caséine, ne s'unit pas à l'hydrogène pour constituer de l'ammoniaque.

108. Cette manière de concevoir les faits, conforme à tout ce qui précède, explique comment il peut y avoir isomorphisme entre un composé contenant de l'hydrogène et ce composé dans lequel de l'hydrogène a été remplacé par du chlore. Mais si ce cas d'*isomorphisme* paraît le plus simple à prévoir, je suis loin de le reconnaître comme essentiel au résultat de la substitution du chlore à l'hydrogène.

109. Plusieurs chimistes ont prétendu qu'il y a *analogie chimique de propriétés entre le chlore et l'hydrogène*. Ils ont fondé cette opinion :

1° Sur le fait même du remplacement de l'un par l'autre,

2° Sur l'analogie de propriétés du composé chloré *avec le composé soumis primitivement à l'action du chlore.*

Je vais examiner successivement la valeur de ces deux sortes de preuves :

1° *L'analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par le fait du remplacement de celui-ci par le premier.*

110. Le principe posé plus haut (63), que *lorsqu'un corps se substitue à un autre dans un composé de deux principes essentiellement antagonistes, le corps expulsé est l'analogue du corps expulsant*, n'est point applicable à la substitution du chlore dans le cas en discussion, par la raison qu'*alors il n'y a pas simple expulsion de l'hydrogène, mais combinaison de l'hydrogène avec le chlore en vertu de l'antagonisme des deux corps ;* et que, comme je l'ai dit, la force comburante du chlore et la force combustible de l'hydrogène sont la *cause première* ou la cause la plus efficace de la substitution.

L'antagonisme des deux corps est parfaitement établi d'après l'affinité énergique qui les sollicite à l'union ; d'après les phénomènes passagers de leur combinaison mutuelle ; d'après la résistance qu'ils opposent à leur séparation une fois qu'ils sont unis; enfin, d'après le transport du chlore au pôle positif et le transport de l'hydrogène au pôle négatif, lors de la décomposition de l'acide chlorhydrique par une pile. Ces faits démontrent trop évidemment l'antagonisme de propriétés tel que je l'ai envisagé pour qu'ils puissent être annulés par d'autres.

2° *L'analogie du chlore avec l'hydrogène n'est pas prouvée par les analogies existant d'ailleurs entre le corps qui n'a pas subi l'action du chlore et le corps qui a subi cette action.*

111. Pour apprécier toute la valeur de la critique que je fais contre les analogies en tant qu'on les considère comme assez prononcées pour les reporter au chlore et à l'hydrogène, il faut se rappeler que l'histoire chimique d'un corps considéré comme une espèce comprend toutes les pro-

priétés de ce corps, lesquelles sont physiques, chimiques ou organoleptiques.

Propriétés physiques.

112. Les analogies que montrent des composés dans quelques unes de leurs propriétés physiques n'ont pas, en réalité, l'importance qu'on y attache lorsqu'on néglige d'examiner les corps en général au point de vue de la méthode comparative, c'est-à-dire de l'appréciation de l'importance respective que ces mêmes propriétés peuvent avoir dans leurs rapports avec les propriétés chimiques. Exemples :

A. Le bisulfure de mercure et le bi-iodure de mercure sont rouges, tandis que le bibromure et le bichlorure du même métal sont incolores ; or, tout le monde sait qu'il existe bien plus de rapports entre le chlore, le brôme et l'iode, qu'entre l'iode et le soufre.

B. Le sucre de raisin cristallisé, le sucre de canne, la dextrine dévient le plan de la lumière polarisée à droite, le sucre de raisin liquide le dévie à gauche. Il est évident, cependant, qu'il y a plus d'analogie entre le sucre de raisin liquide, le sucre de raisin cristallisé et le sucre de canne, qu'entre ces deux derniers et la dextrine.

C. La forme rapproche des corps très différents et en éloigne de très analogues.

Ainsi le sulfate de potasse ($\dddot{S}\,\dot{P}o$) et le sulfate d'ammoniaque hydraté ($\dddot{S}Az^2H^6 + H\dot{H}$) sont isomorphes, et cependant au point de vue du nombre de leurs atomes et même de la décomposition de leurs bases respectives, ils ont peu d'analogie, tandis que la potasse et la soude, qui ont tant de propriétés semblables, ne sont pas isomorphes.

On doit insister sur les analogies de propriétés physiques quand il y en a entre deux corps, sans en tirer de conséquence relative à leurs propriétés chimiques en général.

Propriétés chimiques.

113. Lorsqu'on parle de l'analogie qui peut exister entre un corps et les dérivés auxquels ce corps peut donner naissance en vertu d'un principe nouveau qui y a été introduit par substitution, il ne faut pas perdre de vue qu'il existe trois groupes de propriétés chimiques.

Le *premier* comprend toutes celles qu'un composé manifeste dans des circonstances où ses principes ne se séparent pas ; il agit par l'affinité résultante de leur affinité mutuelle, comme le ferait un corps simple.

Le *second* comprend toutes celles que le composé manifeste dans des circonstances où un de ses principes peut se séparer des autres sans que ceux-ci se désunissent ; de sorte que, dans des circonstances inverses des premières, ils pourront reprendre le principe qu'ils ont perdu d'abord, et

reproduire ainsi le premier composé. Je citerai, par exemple, l'acide cyanhydrique, qui, sous l'influence du potassium, perd son hydrogène et donne naissance à un cyanure qui, traité par l'acide sulfurique aqueux ou l'acide chlorhydrique, reproduit de l'acide cyanhydrique. Je citerai, pour second exemple, l'acide oxalique hydraté, qui perd ses 3 atomes d'eau en se combinant à l'oxyde de plomb, et qui les reprend lorsqu'on décompose l'oxalate de plomb par l'acide sulfurique ou l'acide sulfhydrique aqueux.

Enfin le *troisième* groupe comprend les propriétés que le composé manifeste lorsque ses éléments se séparent de manière qu'on ne peut plus le reproduire, ainsi qu'on le fait lorsqu'il s'agit des circonstances où l'on observe les propriétés du second groupe.

Il est évident que l'analogie d'un corps et de ses dérivés ne pourra exister que pour des propriétés du premier groupe et quelques unes du second, mais jamais pour des propriétés du troisième, car par là même qu'un corps est hydrogéné, lorsqu'il s'altère, il peut produire tous les effets qui sont propres à l'hydrogène, comme un corps chloré, lorsqu'il s'altère, peut produire tous les effets qui sont propres au chlore. La présence de l'hydrogène ou du chlore dans un composé donne donc à ce composé des caractères tout à fait spécifiques dépendant de cet hydrogène ou de ce chlore.

114. Je vais examiner maintenant la manière dont je conçois l'analogie chimique qu'on peut observer entre un composé hydrogéné et le composé chloré qui en est dérivé par substitution, en ayant égard à l'*analogie des propriétés des éléments* et au *nombre des atomes constituant les molécules des composés que l'on compare*, nombre qui est égal dans les molécules si de l'hydrogène a été remplacé par du chlore, du brôme ou de l'iode, mais qui est différent si de l'hydrogène a été remplacé par de l'oxygène, puisque, dans ce dernier cas, pour 2 atomes d'hydrogène expulsé il n'en est entré qu'un seul d'oxygène.

115. Pour donner une idée de la manière dont je conçois qu'on doive envisager l'*analogie de propriétés des éléments*, je prendrai pour exemple l'acide acétique hydraté ($^{3}O^{4}C^{6}H + H\dot{H}$) comparé à l'acide chloro-acétique ($^{3}O^{4}C^{6}Cl + HH$). Tous les deux possèdent l'acidité et la même capacité de saturation, d'après les observations de M. Dumas. Leur différence portant sur ce que le premier renferme 6 atomes d'hydrogène, tandis que le second en renferme 6 de chlore, faut-il admettre que l'hydrogène et le chlore jouent le même rôle dans les combinaisons, contrairement à ce qu'on a admis plus haut de l'antagonisme de ces corps envisagé comme je l'ai fait ? A mon sens, non certainement, par la raison que c'est surtout dans les combinaisons où les corps qui y ont pris part ont manifesté leurs affinités les plus énergiques que l'on doit étudier les caractères de ces corps, au lieu de chercher à les déterminer dans des composés dont les

éléments ne sont engagés que par des affinités peu énergiques et où les molécules se composent d'un nombre d'atomes plus ou moins grand. Nous admettons que l'acidité résulte à la fois : 1° de l'union mutuelle des corps les plus comburants ou de ceux qui ont le plus de disposition à se porter vers les surfaces électrisées positivement : tels sont l'oxygène, le chlore et ses analogues, le soufre, le phosphore et les corps qui en sont les plus voisins par leurs propriétés ; 2° de l'arrangement des atomes, arrangement dont l'influence paraît d'autant plus grande que les acides renferment plus d'atomes de nature peu comburante. C'est surtout à l'arrangement des atomes que l'acide acétique doit son acidité, car triplez le nombre de ses éléments, vous aurez la composition du sucre anhydre.

Si maintenant vous changez l'acide acétique en chloracétique par la substitution du chlore à l'hydrogène, il est évident que le chlore, plus comburant que l'hydrogène, devra augmenter plutôt que diminuer l'acidité de la molécule dans laquelle il s'est substitué à l'hydrogène ; d'un autre côté, le nombre des atomes étant le même dans les deux molécules et l'arrangement des atomes ne paraissant pas avoir subi de grands changements, voilà une seconde raison pour expliquer l'analogie des deux molécules, sans recourir à une hypothèse où l'on confond le chlore avec l'hydrogène. Il y a plus, c'est que l'interprétation que je donne est tellement satisfaisante, qu'elle conduit à admettre que le fait contraire à celui qu'on observe serait inexplicable.

Quant à la manière dont le chlore se substitue à l'hydrogène, voyez ce que nous avons dit plus haut (107).

116. Les mêmes considérations appliquées à la substitution du chlore à l'hydrogène dans des corps dont les molécules se composent d'un grand nombre d'atomes, et qui peuvent, en outre, être doués de l'alcalinité, comme le sont les alcalis organiques, rendront compte des analogies de propriétés qu'on pourra remarquer entre la molécule primitive et la molécule chlorée qui en est dérivée. Il y aura d'autant plus de motifs pour se rendre compte de l'analogie de propriétés que le nombre d'atomes de chlore substitués à l'hydrogène sera plus petit.

Propriétés organoleptiques.

117. Des composés peuvent avoir une grande analogie par leurs propriétés physiques et par le nombre et l'arrangement des atomes constituant leurs molécules respectives, et présenter cependant de grandes différences dans leurs propriétés organoleptiques.

Par exemple, l'acide phosphoreux ($\overset{\cdot\cdot\cdot}{P}p$) et l'acide phosphorique ($\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}p$) sont analogues par l'isomorphisme, leur composition et leur capacité de saturation, le premier avec l'acide arsénieux ($\overset{\cdot\cdot\cdot}{As}As$), et le second avec

l'acide arsénique ($\dot{A}s\,\dddot{A}s$) ; et cependant les deux derniers ont une propriété délétère que n'ont pas les deux premiers. Il en est de même du chlorure d'éthyle ($^2Cl^4C^{10}H$) relativement au cyanure d'éthyle ($^2Cy^4C^{10}H$) : ce dernier a une propriété délétère que n'a pas le chlorure.

Si l'on étudie les composés arsenicaux et les composés du cyanogène susceptibles d'être dissous par l'eau, il est incontestable qu'ils ont une propriété délétère qu'on est fondé à attribuer à un corps unique, l'arsenic dans les premiers et le cyanogène dans les seconds.

Si maintenant nous considérons des bases organiques chlorées douées de propriétés organoleptiques analogues à celles des bases hydrogénées desquelles elles dérivent, conformément aux idées émises précédemment, nous admettrons dans les molécules un arrangement d'oxygène, d'azote, de carbone, dont l'action sur l'économie animale est analogue, que cette molécule renferme de l'hydrogène ou du chlore.

CONCLUSION.

118. En définitive, j'explique les analogies qu'on peut observer entre des composés hydrogénés et des composés chlorés qui en sont dérivés :

1° Par l'identité de nature de quelques uns des éléments ;

2° Par l'identité de nombre des atomes des molécules analogues ;

3° Par le grand nombre des atomes constituant la molécule ;

4° Par le petit nombre des atomes substitués, relativement au nombre de ceux qui ne l'ont pas été dans beaucoup de cas ;

5° Par la nature même des circonstances où la substitution s'est opérée, circonstances favorables à la combinaison, en ce que, permettant aux corps énergiques de ne pas réagir par leurs propriétés antagonistes, il arrive que la molécule primitive conserve sa forme, ou que, si elle la perd, le nouvel arrangement n'est point très différent du premier.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS CET OUVRAGE.

Nous présenterons une exposition complète des propriétés de chaque corps simple, et nous la ferons suivre immédiatement de l'histoire des combinaisons formées par ce corps avec chacun des corps dont l'étude aura été faite précédemment.

Nous exposerons ensuite les principes généraux de l'analyse chimique.

L'ouvrage se terminera par l'étude des propriétés des corps organiques.

ORDRE QUI SERA SUIVI DANS L'ÉTUDE DE CHAQUE CORPS.

Nous adopterons l'ordre suivant dans l'exposition des propriétés de chaque corps :

Formule.

Tableau donnant la composition en équivalents, en centièmes et en volumes.

Historique.

Propriétés physiques, propriétés organoleptiques :

État le plus ordinaire (gazeux, liquide, solide); couleur; opacité ou transparence ; odeur; saveur; action sur l'économie animale, etc.

Point de fusion, point d'ébullition.

Température et pression nécessaires pour obtenir la liquéfaction (quand il s'agit d'un gaz).

Densité; densité de vapeur.

Propriétés optiques : pouvoir réfringent, action sur la lumière polarisée.

Forme cristalline.

Solubilité dans différents liquides.

Propriétés chimiques : action décomposante de la chaleur, de la lumière, de l'électricité; action sur chacun des corps étudiés précédemment.

Analyse, synthèse : composition en centièmes, en volumes; détermination de la formule et de l'équivalent.

État naturel.

Modes de formation.

Préparations diverses : dans les laboratoires, dans l'industrie.

Purification.

Usages.

Statistique.

MÉTALLOÏDES.

OXYGÈNE.

ÉQUIVALENT : O = 100.

Historique.

L'oxygène a été découvert par Priestley en 1774, et, peu de temps après, par Schéele, qui l'a isolé sans avoir eu connaissance des travaux de Priestley.

Lavoisier a étudié le premier les principales propriétés de l'oxygène ; il a fait connaître le rôle qu'il joue dans un grand nombre de phénomènes chimiques, et notamment dans la combustion.

Ce gaz a été nommé d'abord *air déphlogistiqué*, *air pur*, *air vital* ; puis, à l'époque de la création de la nomenclature chimique, *oxygène*, des deux mots grecs : ὀξύς, *aigre*, *acide*, et γεννάω, *j'engendre*, parce qu'on croyait alors que tous les acides renfermaient nécessairement de l'oxygène.

Propriétés.

L'oxygène est un gaz permanent, incolore, insipide et inodore : sa densité est représentée par le nombre 1,1057 (MM. Dumas et Boussingault) ou par 1,10563 (M. Regnault). Le poids d'un litre d'air étant 1gr,2932 (M. Regnault), le poids d'un litre d'oxygène est 1,2932 × 1,10563 = 1,4298. C'est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il est à peine soluble dans l'eau, qui en dissout, à la température ordinaire, un vingt-septième de son volume.

L'oxygène, comprimé vivement dans un briquet pneumatique, produit une élévation de température qui dépasse 200°, en dégageant une vive lumière ; l'oxygène détermine, dans ce cas, la combustion d'une certaine quantité du corps gras qui a été employé pour graisser le piston du briquet pneumatique (M. Thenard).

L'oxygène est essentiellement propre à la combustion, ce qui lui a fait donner le nom de *corps comburant*.

Cette propriété est caractéristique pour l'oxygène et se démontre par l'expérience suivante. Une bougie ou une allumette enflammée que l'on vient d'éteindre, et qui conserve quelques points rouges, se rallume immédiatement quand on la plonge dans une éprouvette pleine d'oxygène. Le

protoxyde d'azote enflamme aussi les allumettes presque éteintes, mais avec moins de rapidité que l'oxygène, et la combustion est beaucoup moins vive que dans ce dernier gaz.

Tous les corps combustibles, tels que le soufre, le charbon, etc., brûlent dans l'oxygène avec plus d'éclat et de rapidité que dans l'air atmosphérique.

Certains métaux peuvent même brûler dans l'oxygène quand on a élevé préalablement leur température : ainsi, lorsqu'un fil de fer, portant à son extrémité un morceau d'amadou allumé, est placé dans un flacon d'oxygène, le fer s'enflamme aussitôt en faisant jaillir des milliers d'étincelles colorées ; dans ce cas, le fer, en s'unissant à l'oxygène, produit de l'oxyde de fer qui est lancé de tous côtés sous forme de globules fondus et pénètre assez profondément dans le verre du flacon. La température produite par la combustion du fer dans l'oxygène est assez élevée pour déterminer la fusion de quelques globules de fer que l'on retrouve entourés d'oxyde.

Le phosphore enflammé que l'on porte dans un flacon plein d'oxygène y brûle avec une lumière si vive, que les yeux ont peine à en supporter l'éclat.

La combustion du soufre, du charbon, du phosphore, dans l'oxygène, s'opère en introduisant dans un flacon de verre de deux litres environ, une petite coupelle de terre cuite ou de plâtre, supportée par un fil de fer qui s'attache à un bouchon de liége trop large pour entrer dans l'ouverture du flacon : le fil de fer doit être d'une longueur telle que la coupelle occupe à peu près le centre du flacon. On place alors le corps combustible dans la coupelle, on l'enflamme et l'on introduit le tout dans le flacon préalablement rempli d'oxygène.

Un des caractères essentiels de l'oxygène est d'entretenir la respiration ; les animaux placés dans l'oxygène y vivent plus longtemps que dans un même volume d'air atmosphérique ; de là le nom d'*air vital*, que l'on avait d'abord donné à ce gaz.

L'oxygène possède des propriétés particulières quand il a été soumis à l'influence de l'électricité ; les affinités de ce gaz deviennent plus énergiques que celles de l'oxygène dans son état ordinaire : ainsi, l'oxygène électrisé attaque le mercure et l'argent en présence de l'eau, à la température ordinaire, déplace l'iode contenu dans les iodures, se combine directement avec l'azote pour former de l'acide azotique, détermine la suroxydation du protoxyde de plomb, etc. L'oxygène électrisé est odorant ; son odeur rappelle celle du phosphore. Le réactif le plus sensible que l'on puisse employer pour reconnaître la présence de l'oxygène électrisé est un papier amidonné qu'on imprègne d'une dissolution d'iodure de potassium ; il suffit d'une trace d'oxygène électrisé pour bleuir ce papier d'une manière très sensible.

Une température de 250 à 300° suffit pour ramener l'oxygène électrisé à l'état d'oxygène ordinaire.

Nous donnons ici un court résumé des principales recherches qui ont été faites sur cette modification curieuse de l'oxygène.

Des expériences publiées par Van Marum en 1785 établirent que l'oxygène enfermé dans un tube de verre et soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques devient très odorant et se combine avec le mercure à la température ordinaire.

Vers l'année 1840, M. Schœnbein reconnut que l'oxygène qui se dégage au pôle positif d'une pile dont on se sert pour décomposer l'eau possède une odeur particulière qui rappelle celle du phosphore et du soufre en combustion ; il compara cette odeur à celle qui se manifeste par suite des décharges électriques ou lorsque la foudre éclate. Les propriétés de ce gaz odorant ont été étudiées avec le plus grand soin par M. Schœnbein, qui lui donna le nom d'*ozone ;* il reconnut que la production de ce corps dépend de la nature du métal qui sert d'électrode positive et de la nature du liquide décomposé. On ne recueille d'oxygène odorant qu'en prenant pour électrodes du platine ou de l'or; avec les métaux oxydables, on n'obtient que de l'oxygène ordinaire ; enfin l'eau acidulée par l'acide sulfurique, l'acide azotique, ou l'eau contenant des sels très oxygénés, produisent de l'oxygène très odorant ; mais certains sels, tels que les chlorures, les bromures, les iodures, le sulfate de protoxyde de fer, etc., en dissolution dans l'eau, ne donnent lieu à aucun effet de ce genre. M. Schœnbein observa que le gaz odorant perd son odeur quand on l'agite avec du charbon, du mercure, du fer, etc. ; de plus, il trouva que l'oxygène humide, ou l'air humide, que l'on fait passer sur du phosphore à la température de 20 ou 25° devient très odorant et présente les mêmes propriétés que le gaz odorant de la pile.

Plus tard, MM. Marignac et de La Rive établirent que l'ozone est de l'oxygène modifié par l'électricité, en soumettant de l'oxygène pur et sec à l'action d'une série d'étincelles électriques ou d'un courant électrique continu.

Ce fait vient d'être rigoureusement démontré par des expériences qui prouvent qu'un volume limité d'oxygène très pur, soumis pendant plusieurs jours à l'influence d'une série d'étincelles électriques, devient entièrement absorbable à froid par l'argent ou l'iodure de potassium humides. L'oxygène a été préparé par les méthodes les plus diverses et soumis aux moyens de purification les plus énergiques ; il était enfermé dans un tube de verre et soumis à l'action d'une série d'étincelles électriques produites par une machine ordinaire. On peut se servir également de l'appareil de M. Rhumkorf, qui donne des étincelles au moyen d'un courant d'induction ; mais il faut avoir soin que la température ne s'élève pas au point de détruire l'effet produit par l'électricité (Ed. Becquerel et Fremy).

Nous proposons donc de remplacer le nom d'*ozone* par celui d'*oxygène électrisé*. L'électricité n'est pas le seul agent qui puisse modifier ainsi les

propriétés des corps ; nous verrons, dans la suite de cet ouvrage, qu'un certain nombre de corps simples ou eomposés peuvent éprouver de véritables transformations isomériques sous l'influence de la chaleur, et quelquefois même de la lumière.

Préparation de l'oxygène.

1° Le moyen le plus simple pour préparer l'oxygène eonsiste à déeomposer par la ehaleur eertains oxydes métalliques.

Lorsqu'on chauffe de l'oxyde d'argent AgO ou de l'oxyde de mercure HgO, il se dégage 1 équivalent d'oxygène, et il reste de l'argent ou du mercure métalliques. Ces oxydes ne sont pas employés dans les laboratoires pour la préparation de l'oxygène à cause de leur prix élevé.

On donne la préférenee au peroxyde de manganèse MnO^2, qui perd, par la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contient, et se transforme en un autre oxyde de manganèse $MnO^{\frac{4}{3}}$.

L'appareil dans lequel se fait eette déeomposition (pl. V, fig. 1) se eompose d'une eornue de grès, dans laquelle on introduit 500 ou 600 grammes de peroxyde de manganèse. La eornue est plaeée dans un fourneau à réverbère. Le col porte, au moyen d'un bouehon, un tube abdueteur muni d'un tube de sûreté, pour éviter les absorptions ; on verse de l'eau dans ce tube de H en I. Le tube de dégagement va se rendre sous une éprouvette pleine d'eau. Pour remplir les éprouvettes destinées à reeevoir le gaz, il suffit de les plonger dans la cuve à eau, et de renverser vers le bas de la euve leur extrémité fermée ; l'air qu'elles contiennent se dégage et se trouve remplaeé par de l'eau. On les retourne ensuite sans sortir de l'eau leur extrémité ouverte.

L'appareil se trouvant disposé comme le représente la figure 1, on ehauffe la eornue avee quelques charbons préalablement allumés, et qui d'abord ne doivent pas toueher les parois de la eornue ; on les approehe ensuite lentement, et l'on finit par entourer la cornue de charbons ineandeseents : sans ees précautions, la eornue, chauffée trop brusquement, pourrait se briser.

La cornue doit être portée au rouge vif ; il faut avoir le soin d'éloigner autant que possible les eharbons du eol de la eornue pour éviter que le bouehon ne se trouve à une température qui déterminerait sa combustion ; ear alors le liége, brûlant dans l'oxygène, ferait entrer en fusion le tube de verre, le col de la cornue serait obstrué, et l'oxygène, se produisant en quantité considérable dans l'appareil fermé, ne tarderait pas à produire une violente explosion.

On obtient d'abord un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique. L'air atmosphérique qui se dégage se trouvait dans la cornue et a été déplacé par le dégagement du gaz ; l'acide carbonique provient des carbonates que contient presque toujours le peroxyde de manganèse du

commerce ; ces carbonates sont décomposables par la chaleur et produisent de l'acide carbonique qui vient se mêler au gaz qu'on recueille. La propriété que possède l'acide carbonique de troubler l'eau de chaux sert, du reste, à constater la présence de cet acide dans l'oxygène.

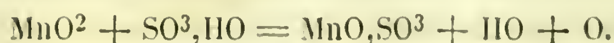
On laisse perdre les premières cloches de gaz, et l'on ne recueille l'oxygène que lorsqu'il rallume les allumettes avec une légère détonation et qu'il ne précipite plus l'eau de chaux. Pour débarrasser l'oxygène de l'acide carbonique qu'il contient quelquefois, il suffit d'agiter le gaz avec une dissolution concentrée de potasse qui absorbe l'acide carbonique et laisse l'oxygène pur.

Il est facile de calculer, au moyen des équivalents, la quantité d'oxygène fournie par le peroxyde de manganèse, que nous supposerons pur.

En effet, l'équivalent du manganèse est 344,68 ; cette quantité de manganèse est unie à 2 équivalents d'oxygène = 200 ; le peroxyde de manganèse MnO^2 a donc pour équivalent 544,68.

Le peroxyde de manganèse perd, par la chaleur, le tiers de son oxygène ; le tiers de 200 est 66,6 : 544,68 parties de peroxyde de manganèse supposé pur donneront donc 66,6 d'oxygène.

2° On retire du peroxyde de manganèse la moitié de l'oxygène qu'il contient en chauffant cet oxyde avec de l'acide sulfurique concentré. Le peroxyde de manganèse est un corps indifférent ; mais il existe un autre oxyde de manganèse, le protoxyde MnO, qui est une base énergique ; l'acide sulfurique détermine la formation de cette base et se combine avec elle :



$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + HO + O.$$

L'opération se fait dans une cornue ou un ballon de verre, qui communique avec une éprouvette remplie d'eau (pl. V, fig. 2). L'éprouvette E n'étant pas assez profonde pour qu'on puisse y plonger l'éprouvette, on la remplit jusqu'aux bords au moyen d'une carafe ; on applique la main sur l'ouverture, on la porte dans la cuvette pleine d'eau et l'on ôte alors la main. L'éprouvette reste pleine, en raison de la pression atmosphérique qui s'exerce à la surface de l'eau contenue dans l'éprouvette. On place alors l'éprouvette sur la partie plane d'un têt percé D. Sous l'influence d'une faible élévation de température, la réaction commence et l'oxygène se dégage.

3° On obtient de l'oxygène très pur en le retirant du chlorate de potasse KO,ClO^5, qui se transforme, par la chaleur, en chlorure de potassium KCl, et en oxygène :



$$KO,ClO^5 = KCl + O^6.$$

On voit que 1 équivalent de chlorate de potasse donne 6 équivalents d'oxygène. Cette quantité d'oxygène correspond à 39 pour 100 environ du poids du chlorate de potasse.

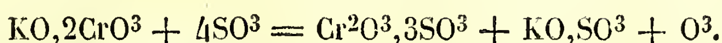
Le chlorate de potasse, se trouvant maintenant dans le commerce à un prix peu élevé, est généralement employé dans les laboratoires pour préparer l'oxygène.

La décomposition du chlorate de potasse se fait dans une petite cornue de verre que l'on chauffe à une température voisine du rouge sombre.

A un certain moment, l'opération marche avec difficulté, ce qui tient à ce qu'une partie de l'oxygène mis en liberté se porte sur le chlorate de potasse non décomposé pour former du perchlorate de potasse, qui n'abandonne son oxygène qu'à une température plus élevée.

On facilite la décomposition du chlorate de potasse en mélangeant ce sel avec une petite quantité de bi-oxyde de cuivre, de peroxyde de manganèse ou de platine divisé. L'influence de ces corps est restée jusqu'à présent sans explication ; on pense qu'ils agissent par leur présence seule ; car le chlorate de potasse, en se décomposant, ne leur fait éprouver aucune altération.

4° On obtient aussi un dégagement régulier d'oxygène en chauffant modérément dans un ballon de verre un mélange de 3 parties de bichromate de potasse et de 4 parties d'acide sulfurique concentré. La réaction s'effectue de la manière suivante :



$$KO,2CrO^3 + 4SO^3 = Cr^2O^3,3SO^3 + KO,SO^3 + O^3.$$

Le résidu de l'opération peut servir à préparer du bichromate de potasse.

5° La baryte caustique possède la propriété de se combiner directement avec l'oxygène au rouge sombre, en se transformant en bi-oxyde de baryum, et de dégager complétement le gaz qu'elle a absorbé en repassant à l'état de baryte, lorsqu'on porte la température au rouge vif. On peut appliquer cette double réaction à la préparation de l'oxygène. On chauffe au rouge sombre de la baryte placée dans un tube de porcelaine où l'on fait passer un courant d'air dépouillé de son acide carbonique au moyen d'une dissolution de potasse ; cet air ne doit pas être desséché, car la baryte perdrait, au bout d'un certain nombre d'opérations, la propriété de dégager la totalité de l'oxygène absorbé ; la présence d'une faible quantité de vapeur d'eau est nécessaire à la conservation de cette propriété. L'oxydation de la baryte étant complète au rouge sombre, on supprime le courant d'air et l'on porte le tube au rouge vif, dans le même fourneau. On obtient ainsi 73 litres d'oxygène avec 1 kilogramme de baryte (M. Boussingault).

Gazomètre. — Quand on opère sur de grandes quantités d'oxygène ou d'un autre gaz, on le recueille dans un appareil appelé *gazomètre* ou *fontaine à gaz*, que l'on doit à M. Mitscherlich, et qui est représenté planche V, fig. 7.

A est un vase cylindrique de cuivre, surmonté d'une cuvette B également de cuivre, qui est soutenue par quatre supports métalliques : deux

de ces supports, E et D, sont creux et munis de robinets. Le tube D descend jusqu'au fond du réservoir A. Le tube E se termine à sa partie supérieure. F est une tubulure à robinet qui porte un ajutage par lequel on peut faire dégager le gaz. G est une tubulure assez large que l'on peut fermer avec un bouchon à vis. H I est un tube de verre qui permet de reconnaître le niveau de l'eau dans le réservoir A. C est un tube à entonnoir qui sert à introduire de l'eau dans le vase A.

Pour remplir d'eau le gazomètre, on ferme la tubulure G, ainsi que le robinet F; on ouvre les robinets E, D, et l'on verse de l'eau dans la cuvette B : cette eau tombe dans le réservoir A, déplace l'air qui s'y trouve et qui s'échappe par le tube E ; lorsque le réservoir est plein d'eau, on ferme les deux robinets E, D.

Lorsqu'on se propose d'introduire un gaz dans le réservoir A, on ouvre la tubulure G, l'eau du gazomètre ne peut s'écouler en raison de la pression atmosphérique, et l'on engage dans la tubulure G l'extrémité du tube de dégagement du gaz. A mesure que le gaz s'introduit dans le réservoir, il déplace l'eau, qui s'écoule par la tubulure G, et que l'on reçoit dans un seau.

Lorsque le réservoir est plein de gaz, on ferme la tubulure G, et l'on peut conserver le gaz pendant longtemps sans qu'il éprouve d'altération.

Pour remplir une cloche de gaz au moyen de ce gazomètre, il suffit de mettre de l'eau dans la cuvette B, de placer une cloche pleine d'eau au-dessus de l'ouverture E, et d'ouvrir les robinets E et D; l'eau s'introduit dans le réservoir A, en déplace du gaz qui se dégage par l'ouverture E et vient se rendre dans la cloche.

Si l'on se propose de déterminer un écoulement de gaz par la tubulure F, on ferme le robinet E et l'on ouvre les robinets D et F; l'eau tombe dans le réservoir et produit un jet continu de gaz qui s'échappe par la tubulure.

Nous n'insisterons pas ici sur l'importance du rôle que joue l'oxygène dans la plupart des réactions chimiques; ces phénomènes seront exposés avec détail dans le cours de cet ouvrage.

L'oxygène forme une des parties constituantes de l'air atmosphérique; sans lui, les phénomènes de la végétation et de la combustion ne sauraient s'accomplir.

Il s'unit, d'ailleurs, à la plupart des corps que nous examinerons successivement, et forme des combinaisons qui nous mettront à même de compléter son étude.

HYDROGÈNE.

ÉQUIVALENT : H = 12,50.

Historique.

L'hydrogène a été découvert au commencement du XVIIe siècle ; mais il n'est bien connu que depuis l'année 1777, époque à laquelle Cavendish a décrit ses principales propriétés.

Ce gaz a été nommé d'abord *air inflammable*, puis *hydrogène* (générateur de l'eau), des deux mots grecs : ὕδωρ, *eau ;* γεννάω, *j'engendre*, parce qu'il est un des éléments de l'eau.

Propriétés.

L'hydrogène est un gaz permanent, incolore, insipide, inodore s'il a été purifié : souvent il exhale une odeur légèrement alliacée due à la présence d'un carbure d'hydrogène ou à des traces d'acide sulfhydrique et d'hydrogène arsénié. On le rend inodore en le faisant passer dans des dissolutions de sels de plomb, d'argent ou de mercure.

L'hydrogène est le plus léger de tous les corps. La densité de l'air étant prise pour unité à la température de 0° et sous la pression normale de $0^{m},76$, celle de l'hydrogène est égale à 0,06920 (MM. Dumas et Boussingault), ou à 0,06926 (M. Regnault).

Ce nombre est sensiblement égal à $\frac{1}{14,5}$; ce qu'on exprime en disant que l'hydrogène est environ quatorze fois et demie plus léger que l'air.

Un litre d'air, pris dans les conditions normales, pesant $1^{gr},2932$, le poids d'un litre d'hydrogène sera exprimé par $1,2932 \times 0,06924 = 0,089$.

On constate la légèreté de ce gaz à l'aide d'une éprouvette remplie d'hydrogène que l'on sort de l'eau verticalement et que l'on renverse ensuite. L'hydrogène s'échappe aussitôt, et l'air atmosphérique prend sa place.

Si, au contraire, on soulève l'éprouvette en laissant son orifice tourné du côté de l'eau, l'hydrogène y reste pendant un certain temps.

Enfin, si l'on met l'éprouvette contenant l'hydrogène en communication, par son orifice, avec une autre éprouvette remplie d'air atmosphérique, en renversant les deux éprouvettes de telle sorte que celle qui contient l'air se trouve en haut et celle qui contient l'hydrogène en bas, on reconnaît que l'hydrogène a pris la place de l'air atmosphérique, et l'air celle de l'hydrogène.

L'hydrogène traverse facilement des corps qui seraient presque imperméables pour d'autres gaz. Si l'on place une feuille de papier à une petite

distance d'un orifice par lequel de l'hydrogène se dégage, le courant gazeux traverse le papier sans changer de direction, et l'on peut l'enflammer de l'autre côté de la feuille de papier. Mais l'hydrogène ne traverse pas les minces pellicules de verre qu'on souffle à la lampe (M. Louyet). L'hydrogène que l'on conserve dans une éprouvette fêlée, sur l'eau ou sur le mercure, finit par s'échapper complétement.

L'hydrogène n'entretient pas la combustion, mais est néanmoins très combustible. Ainsi, une bougie plongée dans l'hydrogène enflamme les couches supérieures de ce gaz, parce qu'elles sont en contact avec l'air, et s'éteint dans les couches inférieures.

Ce gaz est impropre à la respiration sans pourtant être délétère ; un animal ne meurt dans l'hydrogène que faute d'oxygène ; ce gaz introduit dans les poumons n'y produit pas de désorganisation.

L'hydrogène est le plus réfringent de tous les gaz. Il réfracte la lumière environ six fois et demie plus que l'air atmosphérique.

Ce gaz en brûlant dans l'air se combine avec l'oxygène et forme de l'eau : sa flamme est jaune et peu éclairante, parce qu'elle ne contient aucune particule solide.

L'hydrogène est à peine soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'un centième et demi de son volume. On peut donc le recueillir sur l'eau ; mais pour l'obtenir pur, il faut le recevoir sur le mercure, parce que l'eau tient en dissolution de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique, qu'elle laisse dégager en partie, lorsqu'elle est traversée par un courant de gaz.

Action de l'hydrogène sur l'oxygène.

L'oxygène et l'hydrogène n'exercent l'un sur l'autre aucune action à la température ordinaire ; mais à 400 ou 500°, les deux gaz se combinent et produisent de l'eau.

On observe que cette combinaison se fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène à 1 volume d'oxygène.

La combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène se produit aussi sous l'influence de l'étincelle électrique, ou de la mousse de platine et autres corps divisés qui n'agissent que par leur présence.

L'hydrogène en se combinant avec l'oxygène produit une température très élevée. L'hydrogène donne en brûlant assez de chaleur pour fondre 315 fois son propre poids de glace (M. Despretz). On profite de la température élevée qui résulte de la combustion de l'hydrogène pour fondre certains corps réfractaires. Le mélange d'hydrogène et d'oxygène, appelé *mélange détonant*, détermine la fusion du platine qui résiste à la température des feux de forge.

Pour opérer la fusion du platine et d'autres corps réfractaires, on peut placer dans les récipients séparés 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxy-

gène, en déterminer l'émission, et faire arriver ces deux gaz sur la flamme d'une bougie; on obtient ainsi une flamme jaunâtre à peine éclairante, mais qui possède des propriétés calorifiques très développées.

Un mélange d'hydrogène et d'oxygène, renfermé dans un flacon que l'on présente à la flamme d'une bougie, produit une violente détonation et donne naissance à de l'eau. L'étincelle électrique peut enflammer aussi le mélange détonant.

La détonation est occasionnée par la condensation instantanée de la vapeur d'eau au contact de l'air froid. L'eau liquide occupant un volume près de 1700 fois moindre que le même poids d'eau réduit en vapeur, il se forme momentanément un vide dans l'intérieur du flacon, où l'air pénètre subitement et détermine une détonation assez forte pour causer quelquefois la rupture du flacon.

On produit encore une forte détonation en enflammant un mélange d'hydrogène et d'oxygène contenu dans des bulles de savon. Pour faire cette expérience, on introduit un mélange détonant dans une vessie garnie d'un robinet portant un tube effilé qui plonge dans de l'eau de savon. On comprime la vessie ; le gaz qu'on en fait sortir forme des bulles que l'on enflamme, et une détonation se fait entendre aussitôt.

Une succession rapide de détonations dans un tube de verre peut donner naissance à un son musical. On constate ce phénomène, en entourant d'un large tube ouvert aux deux bouts une flamme d'hydrogène produite par un courant de gaz sec qui se dégage à l'extrémité d'un tube effilé. De la série de détonations qui met en vibration la colonne d'air, résulte un son dont l'intensité varie avec le diamètre et la longueur du tube. L'appareil employé pour cette expérience porte le nom d'*harmonica chimique*.

La flamme d'un mélange détonant, à peine visible par elle-même, acquiert un éclat que l'œil a peine à supporter, par le contact de certains corps solides, tels que le platine, et principalement la chaux. Cette lumière a été appliquée à l'éclairage des microscopes à gaz. La flamme de l'hydrogène prend un très grand éclat lorsqu'on la met en contact avec des fils de platine ; cette propriété curieuse a été utilisée récemment pour l'éclairage ; on produit alors l'hydrogène économiquement en décomposant la vapeur d'eau par le charbon incandescent.

La propriété que possède la mousse de platine d'enflammer l'hydrogène a servi à construire un briquet particulier, qui porte le nom de *briquet à hydrogène*, dont on doit l'invention à Gay-Lussac.

Dans cet appareil, l'hydrogène se produit par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique et l'eau : le gaz peut sortir par un robinet et traverser une petite grille de cuivre G contenant la mousse de platine qui détermine l'inflammation de l'hydrogène (pl. V, fig. 3).

Le gaz se dégage dans une cloche qui contient un cylindre de zinc sus

pendu un peu au-dessus de son orifice par un fil de laiton ; cette cloche plonge dans un manchon à moitié plein d'eau acidulée ; le gaz repousse peu à peu le liquide de la cloche, le chasse bientôt complétement, et empêche l'acide de réagir sur le zinc lorsque la cloche est remplie d'hydrogène : par cette disposition ingénieuse le morceau de zinc se trouve préservé de l'action de l'acide lorsque la cloche est remplie d'hydrogène, et peut servir pendant longtemps.

On voit sur la figure qu'en pressant sur le levier L, pour ouvrir le robinet E, on fait tourner, au moyen d'un engrenage, un plateau qui porte une petite lampe à alcool H, laquelle vient s'allumer à la flamme de l'hydrogène, entre F et G.

Préparation de l'hydrogène.

L'hydrogène s'extrait de l'eau, qui est formée d'oxygène et d'hydrogène. Ce liquide, mis en contact avec un corps très avide d'oxygène, se décompose et dégage de l'hydrogène.

Les métaux ayant en général une grande affinité pour l'oxygène, on les emploie pour la préparation de l'hydrogène.

Certains métaux, tels que le potassium et le sodium, décomposent l'eau à froid : un fragment de potassium, introduit dans une éprouvette pleine de mercure qui contient une petite quantité d'eau à sa partie supérieure, dégage de l'hydrogène, et il reste en dissolution dans l'eau de l'oxyde de potassium (potasse).

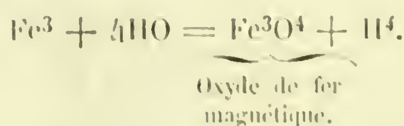
Cette réaction est exprimée par la formule suivante :



$$K + HO = H + KO.$$

Nous n'indiquons ici la décomposition de l'eau par le potassium que pour rendre plus intelligible la théorie de la préparation de l'hydrogène ; mais ce n'est jamais ainsi que l'on obtient ce gaz dans les laboratoires, à cause du prix élevé du potassium.

On peut préparer l'hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge ; l'eau est décomposée, son oxygène se combine avec le fer pour former de l'oxyde de fer magnétique, et il se dégage de l'hydrogène :



$$Fe^3 + 4HO = \underbrace{Fe^3O^4}_{\text{Oxyde de fer magnétique.}} + H^4.$$

L'appareil que l'on emploie se compose d'un tube de porcelaine ou d'un canon de fusil contenant des fils de fer et placé dans un fourneau long. Le tube de porcelaine communique, d'un côté avec une petite cornue de verre dans laquelle on a introduit quelques grammes d'eau, de l'autre

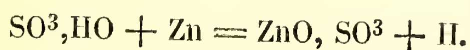
avec un tube de dégagement qui s'engage sous une éprouvette remplie d'eau (pl. V, fig. 4).

On commence par faire rougir le tube de porcelaine, et l'on fait ensuite passer la vapeur d'eau sur le fer en plaçant quelques charbons sous la cornue de verre : on voit bientôt l'hydrogène se dégager avec rapidité.

On prépare toujours l'hydrogène dans les laboratoires en décomposant l'eau par le zinc en présence de l'acide sulfurique.

Le zinc seul n'ayant pas assez d'affinité pour l'oxygène pour décomposer l'eau à la température ordinaire, on ajoute de l'acide sulfurique au mélange d'eau et de zinc; l'eau est alors décomposée par le zinc sous l'influence de l'acide sulfurique; son oxygène se combine avec le zinc pour former de l'oxyde de zinc qui, s'unissant à l'acide sulfurique, produit du sulfate de zinc qui reste en dissolution dans l'eau, et l'hydrogène se dégage.

C'est ce que représente l'équation suivante :



$$SO^3,HO + Zn = ZnO, SO^3 + H.$$

L'appareil se compose d'un flacon à deux tubulures dans lequel on introduit du zinc (pl. V, fig. 5).

Le zinc que l'on emploie est en lames coupées en petits fragments ou bien grenaillé. Le zinc en lames se trouve dans le commerce ; on prépare facilement le zinc grenaillé en faisant fondre dans un creuset du zinc du commerce, et en le versant lentement, lorsqu'il est fondu, dans une grande terrine pleine d'eau : les gouttes de zinc se divisent et se solidifient séparément. Le zinc que l'on obtient sous cette forme est plus aisément attaquable par l'acide sulfurique. Le zinc le plus pur n'est pas celui qui convient le mieux pour la préparation de l'hydrogène; il arrive même quelquefois que du zinc très pur ne produit pas de traces d'hydrogène quand on le met en contact avec de l'acide sulfurique étendu.

On adapte à l'une des tubulures du flacon un tube de dégagement, et à l'autre un tube à entonnoir par lequel on verse de l'eau, jusqu'à ce que l'extrémité du tube à entonnoir plonge dans le liquide.

Le tube de dégagement s'engage sous une éprouvette remplie d'eau.

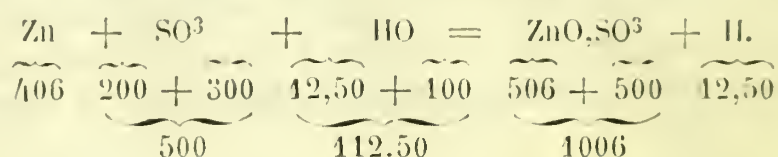
En versant par le tube à entonnoir quelques grammes d'acide sulfurique, on produit un rapide dégagement de gaz qui permet d'en recueillir plusieurs litres en quelques minutes. Mais cet hydrogène est mêlé avec l'air contenu dans l'appareil ; pour l'avoir pur, on doit donc laisser perdre une certaine quantité de gaz avant de le recueillir. Si l'on enflammait le gaz avant d'avoir bien expulsé l'air des vaisseaux, l'hydrogène formant avec l'oxygène de l'air un mélange détonant, on aurait à craindre une détonation accompagnée d'accidents graves.

Cette précaution s'applique du reste à la préparation de tous les gaz :

on peut dire d'une manière générale que pour obtenir un gaz pur, on doit en perdre d'abord un volume huit à dix fois plus considérable que celui de l'air laissé dans les appareils.

On peut déterminer à l'aide des équivalents la quantité pondérale d'hydrogène produite par des poids connus d'acide sulfurique, de zinc et d'eau.

L'eau est formée de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent d'oxygène = 100; l'équivalent du zinc est 406 ; et l'acide sulfurique contient 1 équivalent de soufre = 200, et 3 équivalents d'oxygène = 300. On peut donc poser la formule suivante :



$$\underbrace{Zn}_{406} + \underbrace{\underbrace{SO^3}_{200+300}}_{500} + \underbrace{\underbrace{HO}_{12,50+100}}_{112,50} = \underbrace{\underbrace{ZnO,SO^3}_{506+500}}_{1006} + \underbrace{H.}_{12,50}$$

On voit que 406 de zinc, en réagissant sur 500 d'acide sulfurique et 112,50 d'eau, produit 1006 de sulfate de zinc et 12,50 d'hydrogène.

On comprend ici l'avantage des équivalents chimiques, qui permettent d'exprimer en poids les quantités des corps qui interviennent dans les réactions. Quoiqu'il n'entre qu'un seul équivalent d'eau dans la formule précédente, il n'en faut pas moins employer une grande quantité de ce liquide dans la préparation de l'hydrogène, afin de dissoudre le sulfate de zinc qui pourrait se déposer à la surface du zinc et s'opposerait bientôt à la réaction.

État naturel.

L'hydrogène se rencontre très rarement à l'état de liberté dans la nature; il paraît cependant démontré qu'il se dégage en abondance des cratères des volcans en éruption ; il est alors mêlé de différents corps combustibles avec lesquels il brûle.

Usages de l'hydrogène.

L'hydrogène est employé dans les laboratoires de chimie pour réduire les oxydes et les ramener à l'état métallique; les métaux ainsi préparés sont en général très purs.

L'hydrogène sert encore à isoler quelques métaux de leurs combinaisons avec le soufre et le chlore.

On emploie l'hydrogène pour gonfler les aérostats; toutefois, dans cette dernière application, on le remplace souvent par le gaz provenant de la distillation de la houille.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux combinaisons, le protoxyde d'hydrogène (eau) et le bi-oxyde (eau oxygénée).

EAU. HO.

H.	12,50.	11,112.	2 vol.
O.	100,00.	88,888.	1 vol.
	112,50	100,000 Éq. en vol.	2 vol.

Historique.

L'eau a été, ainsi que l'air, considérée comme un élément jusqu'à la fin du siècle dernier. Vers l'année 1781, Priestley, Watt et Cavendish reconnurent que l'hydrogène en brûlant dans l'air produit de l'eau. En 1789, Lavoisier démontra que l'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène, et que ces deux gaz forment, en se combinant entre eux, une quantité d'eau représentée par la somme de leurs poids.

Propriétés chimiques de l'eau.

L'eau n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle est indécomposable par la chaleur ; cependant certains métaux non oxydables, et surtout le platine, peuvent décomposer l'eau lorsqu'on les porte à une température très élevée au moyen du chalumeau à gaz ou à l'aide de la pile. On constate facilement ce fait en faisant passer de l'eau à travers un tube capillaire de platine qu'on porte à l'incandescence. (M. Grove.)

Plusieurs corps simples décomposent l'eau : les uns, comme le chlore, se combinent avec son hydrogène et laissent dégager son oxygène ; les autres, comme le charbon, le potassium, le fer, etc., s'emparent de son oxygène en laissant l'hydrogène se dégager.

L'eau se combine, en proportions définies, avec des corps de toute espèce et forme des composés qui ont reçu le nom d'*hydrates*.

En s'unissant aux acides, aux bases et aux sels, l'eau ne modifie pas, en général, leurs caractères distinctifs : aussi étudie-t-on ordinairement les propriétés spécifiques de ces corps dans leurs hydrates.

Toutefois, dans quelques cas, l'eau qui s'unit aux acides, aux bases, aux sels, détermine des modifications importantes dans leurs propriétés. (Voy. *Généralités sur les hydrates.*)

La plupart des corps n'éprouvent pas de décomposition en se dissolvant dans l'eau ; mais il existe un certain nombre de sels, tels que l'azotate de bismuth, le stéarate de potasse, etc., qui dans leur contact avec l'eau se séparent en deux parties, dont l'une, insoluble, se précipite, et l'autre, soluble, reste en dissolution dans l'eau. M. Chevreul a particulièrement appelé l'attention des chimistes sur cet ordre de phénomènes.

Plusieurs réactions chimiques ne s'opèrent qu'en présence de l'eau. Ainsi l'acide tartrique et les bicarbonates, l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, l'acide tannique et les sels de fer, etc., ne se décomposent pas mutuellement, même quand ils sont très intimement mélangés : aussitôt que l'on fait intervenir l'action de l'eau, il se dégage de l'acide carbonique, il se dépose du soufre, il se forme du tannate de fer, etc.

Propriétés physiques de l'eau.

1° *A l'état solide.*

L'eau, en se solidifiant, peut être amorphe ou cristallisée régulièrement. La forme cristalline de l'eau solide est celle d'un prisme hexaèdre de 120°, ou celle d'un dodécaèdre isocèle. Ces cristaux possèdent la double réfraction et appartiennent au système rhomboédrique.

La neige affecte souvent la forme d'étoiles à six rayons, chaque rayon étant un prisme régulier à six faces ; quelquefois même le centre de l'étoile est occupé par une petite lame hexagonale brillante, et les rayons de l'étoile divergent de chacun de ses angles. (M. W. Scoresby ; M. Dufrénoy.)

En passant de l'état liquide à l'état solide, l'eau augmente de volume. Sa densité devient 0,916, ou plus exactement 0,918 (M. Brunner), celle de l'eau à + 4° centig. étant 1,000.

Cette augmentation de volume qu'éprouve l'eau en se solidifiant explique :

1° Pourquoi la glace se maintient constamment à la surface des eaux tranquilles.

2° Pourquoi l'eau contenue dans le tissu cellulaire des plantes ou des fruits, qui se solidifie par une forte gelée, détermine par son augmentation de volume la rupture des vaisseaux capillaires, fait périr les végétaux en peu de temps et devient la cause de la décomposition rapide des fruits gelés.

3° Pourquoi les fontaines et les carafes remplies d'eau se brisent souvent pendant les grands froids, quand l'eau qu'elles contiennent se solidifie : les tuyaux de conduite des eaux qui ne sont pas profondément enfouis dans la terre se rompent également lorsque l'eau qui les traverse vient à geler.

4° Pourquoi les pierres qu'on appelle *gélives*, qui peuvent absorber dans leurs pores une quantité d'eau considérable, se brisent en hiver par suite de la dilatation qu'éprouve en se congelant l'eau contenue dans leurs pores.

5° Pourquoi l'eau, en se solidifiant, détermine quelquefois la rupture des métaux et des alliages les plus résistants.

C'est ainsi qu'on peut briser des canons de fusil, et même des canons de bronze, en les remplissant d'eau et en les exposant, après les avoir

hermétiquement fermés, à une température qui détermine la solidification de l'eau qu'ils contiennent.

La glace, pendant sa fusion, conserve une température constante que l'on adopte pour point de départ dans la graduation des thermomètres, et qui correspond au zéro de leur échelle. Le point où l'eau se congèle, présentant souvent de grandes variations, n'est pas adopté pour la fixation du zéro des thermomètres. Quand l'eau n'est pas agitée, on peut abaisser sa température jusqu'à — 12° sans la solidifier ; si on l'agite, elle se congèle aussitôt et l'on observe un dégagement de chaleur qui fait remonter rapidement le thermomètre à zéro. (Gay-Lussac.)

La congélation de l'eau présente donc deux phénomènes remarquables : un dégagement de chaleur et une augmentation de volume.

L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus lentement que l'eau pure. Lorsqu'une dissolution saline éprouve une congélation partielle, c'est l'eau pure qui se solidifie en premier lieu, tandis que les sels restent dans l'eau mère. Cette propriété a été appliquée à la concentration de certaines eaux salées.

La glace, en fondant, absorbe une quantité considérable de chaleur. La quantité de chaleur qu'un poids déterminé de glace à zéro exige pour changer d'état est égale à celle qui suffirait pour porter le même poids d'eau liquide de 0° à 75°, ou plus exactement à 79°. (MM. de la Provostaye et P. Desains.) Aussi, lorsqu'on mélange des poids égaux de neige à 0° et d'eau à 79°, le mélange entre en fusion et la température reste à 0°.

2° *Propriétés physiques de l'eau à l'état de vapeur.*

Le point d'ébullition d'un liquide quelconque est toujours le même sous la même pression. L'eau, sous la pression d'une colonne de mercure de $0^m,760$, entre en ébullition à une température invariable, qui correspond au centième degré de l'échelle thermométrique.

L'eau à 0°, en se réduisant en vapeur, augmente environ de 1700 fois son volume.

La température de l'ébullition de l'eau varie avec la pression. En enfermant l'eau dans une enveloppe suffisamment résistante, on peut la porter à une température très élevée sans qu'elle entre en ébullition. Cette expérience se fait au moyen d'un appareil qui porte le nom de *marmite de Papin.*

Quand on chauffe au rouge naissant de l'eau renfermée dans des tubes de verre très épais, purgés d'air et fermés à la lampe, on constate que l'eau peut se réduire en vapeur dans un espace qui n'est que quatre fois plus grand que son volume. (M. Caguiard-Latour.)

La vapeur aqueuse est inodore, incolore; elle est plus légère que l'air; sa densité, rapportée à celle de l'air prise pour unité, est exprimée par le nombre 0,622.

L'eau, comme tous les corps volatils, émet des vapeurs aux tempéra-

tures les plus basses. Cette vaporisation devient plus active, quand la température augmente.

Il est souvent utile de connaître la tension de la vapeur d'eau aux différentes températures. Dans les calculs relatifs à l'analyse des gaz, il faut ramener le volume V d'un gaz humide à celui qu'il devrait occuper s'il était sec : on retranche de la pression totale P, que supporte le mélange, la pression ou force élastique f, qui est propre à la vapeur d'eau ; la différence $P-f$ est la pression que supporte le gaz sec, dont le volume est V. Si ce gaz était soumis à la pression P, son volume serait $\frac{V(P-f)}{P}$. C'est ce volume qu'il s'agissait de calculer.

Nous donnerons ici le tableau des tensions de la vapeur d'eau depuis + 35° jusqu'à — 10°.

Tableau des forces élastiques de la vapeur d'eau de — 10° à + 35°, d'après M. Regnault.

DEGRÉS.	TENSION.	DEGRÉS.	TENSION.
	mm.		mm.
— 10°	2,078	+ 13°	11,062
9	2,261	14	11,906
8	2,456	15	12,699
7	2,666	16	13,635
6	2,890	17	14,421
5	3,131	18	15,357
4	3,387	19	16,346
3	3,662	20	17,391
2	3,955	21	18,495
1	4,207	22	19,659
0	4,600	23	20,888
+ 1	4,940	24	22,184
2	5,302	25	23,550
3	5,687	26	24,988
4	6,097	27	26,505
5	6,534	28	28,101
6	6,998	29	29,782
7	7,492	30	31,548
8	8,017	31	33,405
9	8,574	32	35,359
10	9,165	33	37,410
11	9,792	34	39,565
12	10,457	35	41,821

L'eau, pour se transformer complètement en un fluide élastique, exige environ cinq fois et demie plus de chaleur que pour s'élever de 0° à 100°. Ainsi, un kilogramme de vapeur aqueuse à 100°, qu'on reçoit dans 5 1/2 kil. d'eau à zéro, produit 6 1/2 kil. d'eau à 100°. On s'est servi de ce principe dans les usines pour porter à l'ébullition de grandes masses

d'eau placées dans des cuves de bois, qu'on ne pourrait soumettre directement à l'action du feu. Dans le cas où la vapeur en se condensant nuit à l'opération, on la fait circuler dans un double fond ou dans des tuyaux qui plongent dans le liquide qu'il s'agit d'échauffer.

3° *Propriétés physiques de l'eau à l'état liquide.*

L'eau est inodore, insipide, incolore ; mais prise en masses considérables, elle présente une teinte verdâtre. Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'eau prise à zéro, son volume diminue jusqu'à + 4°, puis augmente progressivement jusqu'à la température de son ébullition qui est constante.

A 8°, le volume de l'eau est à peu près le même qu'à 0°. Son maximum de densité est à 4°. (M. Despretz.)

L'eau, considérée comme dissolvant, intéresse à la fois les arts, l'industrie et l'analyse chimique. Aussi range-t-on en première ligne, parmi les différentes propriétés d'un corps, son degré de solubilité ou d'insolubilité dans l'eau.

L'eau qui tient en dissolution des gaz, des liquides ou des solides, présente des propriétés particulières dont nous renvoyons l'étude aux *Généralités sur les sels*. Nous nous bornerons à dire ici que lorsqu'un gaz est dissous dans l'eau, sans se combiner avec ce liquide, on peut toujours le faire dégager en employant l'action de la chaleur ou du vide. Ainsi, l'eau chargée d'acide carbonique, d'oxygène, de chlore, etc., laisse dégager ces gaz quand on la fait bouillir ou qu'on la met sous le récipient de la machine pneumatique.

Mais lorsque l'eau a contracté une combinaison réelle avec un gaz, ces mêmes moyens ne peuvent plus déterminer la séparation du gaz.

Nous citerons comme exemple l'acide chlorhydrique : une dissolution aqueuse de ce gaz, qu'on expose à la chaleur, laisse perdre, il est vrai, une partie de l'acide chlorhydrique qu'elle contient ; mais la dissolution, arrivée à un certain degré, passe intégralement à la distillation, et le liquide distillé est une véritable combinaison à proportions définies d'eau et d'acide chlorhydrique.

On peut donc dire d'une manière générale que les gaz sont d'autant plus solubles dans l'eau que la température de l'eau est plus basse.

La solubilité des solides et des liquides, au contraire, croît presque toujours avec la température ; cette règle comporte peu d'exceptions.

Quand on refroidit une dissolution saturée d'un corps solide, le corps dissous se précipite dans une proportion qui varie avec sa solubilité. La purification et la cristallisation d'un grand nombre de substances sont fondées sur la propriété que possèdent ces substances d'être inégalement solubles à des températures différentes dans plusieurs liquides, et particulièrement dans l'eau. (Voy. *Généralités sur les sels*.)

Analyse et synthèse de l'eau.

On prouve que l'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène :

1° En enflammant un jet d'hydrogène sec au-dessous d'une cloche ; on la voit se recouvrir intérieurement de gouttes d'eau dont le nombre augmente pendant la combustion (pl. VIII, fig. 16).

2° En mettant l'eau en contact avec des métaux qui la décomposent, soit à froid, comme le potassium, soit à une température élevée, comme le fer, l'étain, etc. Dans cette décomposition, l'oxygène de l'eau se combine avec les métaux et l'hydrogène se dégage.

3° En décomposant l'eau à l'aide de la pile ; l'oxygène se rend au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif. Le volume du premier de ces gaz est sensiblement moitié de celui du second (pl. X, fig. 1).

A représente une pile ; B un vase de verre dont le fond est traversé par deux fils de platine qui sont recouverts de petites cloches graduées remplies d'eau.

On rend ce liquide bon conducteur de l'électricité en l'aiguisant d'un peu d'acide sulfurique. Dès qu'on met chaque fil de platine en contact avec les rhéophores de la pile, l'eau se décompose, l'oxygène se porte au pôle positif C et l'hydrogène au pôle négatif D.

Ces expériences ayant démontré que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène, il reste à fixer exactement le rapport de ces deux éléments.

Des analyses eudiométriques faites avec le plus grand soin par Gay-Lussac et M. de Humboldt démontrent que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Si l'on introduit, en effet, dans un eudiomètre 200 volumes d'hydrogène et 200 volumes d'oxygène, et que l'on fasse passer dans le mélange une étincelle électrique, la combinaison se fait aussitôt ; l'instrument se recouvre intérieurement d'une couche d'humidité, et il reste dans l'eudiomètre 100 volumes d'oxygène pur, qui peuvent être entièrement absorbés par le phosphore.

Il résulte donc de cette expérience que 200 volumes d'hydrogène se sont combinés avec 100 volumes d'oxygène pour former de l'eau.

On fixe avec précision, par la synthèse, la composition du poids de l'eau, en réduisant par de l'hydrogène pur et sec un poids connu d'un oxyde, d'oxyde de cuivre, par exemple ; la composition de l'eau se déduit alors du poids de l'oxyde avant l'expérience, du poids du métal réduit et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

Soient P un poids connu d'oxyde de cuivre ; P′ son poids après la réduction, c'est-à-dire le poids du cuivre qu'il renferme : P — P′ donnera le poids de l'oxygène contenu dans l'oxyde. En pesant exactement l'eau produite, et en retranchant du poids de cette eau le poids de l'oxygène P — P′, le reste donne la quantité d'hydrogène unie à l'oxygène pour former de l'eau.

On obtient donc ainsi le poids des deux éléments qui constituent l'eau.

La méthode précédente a été appliquée pour la première fois à la synthèse de l'eau par Berzelius et Dulong. Ces chimistes avaient trouvé que l'eau est formée de

88,91	d'oxygène;
11,09	d'hydrogène;
100,00	

ou de 100 d'oxygène et de 12,479 d'hydrogène.

La méthode de Berzelius et Dulong a été perfectionnée récemment par M. Dumas.

Nous donnerons ici quelques détails sur l'appareil que M. Dumas a employé pour déterminer la composition de l'eau au moyen de la synthèse (pl. IX, fig. 2).

M. Dumas s'est surtout attaché à purifier complétement l'hydrogène et à produire dans chaque expérience une quantité d'eau considérable, qui s'élevait en général à 50 ou 60 grammes.

L'hydrogène obtenu par la méthode ordinaire, au moyen du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique du commerce, peut contenir des vapeurs nitreuses, de l'acide sulfureux, de l'hydrogène carboné, de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène arsénié.

Pour avoir l'hydrogène dans un état de pureté absolue, il est indispensable d'opérer avec un acide sulfurique débarrassé d'acide sulfureux et d'acide azotique. (Voy. *Acide sulfurique.*)

Les autres corps étrangers proviennent du charbon, du soufre et de l'arsenic contenus souvent en petites quantités dans le zinc du commerce. Le gaz s'en dépouille en traversant trois tubes en U remplis de fragments de verre humectés de diverses dissolutions : l'hydrogène carboné est retenu par de la potasse caustique, l'acide sulfhydrique par de l'azotate de plomb, l'hydrogène arsénié par du sulfate d'argent ou du bichlorure de mercure.

L'hydrogène se dessèche en passant dans une série de tubes qui contiennent de l'acide sulfurique concentré et de l'acide phosphorique anhydre divisé par des fragments de pierre ponce.

L'oxyde de cuivre est placé dans un ballon de verre très dur, pouvant supporter une chaleur rouge pendant une journée entière sans se déformer. Le ballon est chauffé au moyen d'une forte lampe à alcool.

Le ballon contenant l'oxyde a été soumis d'abord à une dessiccation prolongée ; on y fait le vide avant de commencer l'opération.

L'eau formée dans l'expérience se condense dans un ballon, puis dans une série de tubes desséchants, destinés à retenir l'eau entraînée par l'hydrogène en excès.

La synthèse de l'eau se compose des opérations suivantes :

1° Dégagement de l'hydrogène dans l'appareil pour en balayer l'air;

2° Pesée du ballon plein d'oxyde de cuivre et vide d'air;

3° Pesée des appareils destinés à retenir l'eau;

4° Ajustement de l'appareil;

5° Réduction;

6° Refroidissement du ballon, le courant d'hydrogène étant maintenu;

7° Pesée du ballon froid et vide d'hydrogène;

8° Balayage de l'hydrogène des appareils qui contiennent l'eau, au moyen d'un courant d'air sec;

9° Pesée des appareils qui contiennent l'eau.

Voici la description détaillée de l'appareil :

F, flacon dans lequel l'hydrogène se produit. E, entonnoir à robinet, rempli d'acide sulfurique. A, éprouvette contenant du mercure et servant de soupape de sûreté pour l'issue du gaz, lorsque la pression est trop grande dans l'appareil. Lorsque le dégagement d'hydrogène est trop rapide, on ferme le robinet *r*, et le gaz se dégage alors par l'éprouvette A. T^1, tube en U contenant des fragments de verre humectés d'azotate de plomb. T^2, tube en U contenant des fragments de verre humectés de sulfate d'argent. T^3, tube en U contenant dans la première branche de la ponce humectée de potasse, et dans la seconde, des fragments de potasse solide ordinaire. T^4T^4, potasse rougie en fragments. T^5T^5, ponce en fragments grossiers, saupoudrés d'acide phosphorique anhydre. (Ces tubes sont entourés d'un mélange réfrigérant.) T^6, tube témoin contenant de la ponce et de l'acide phosphorique anhydre. B, ballon de verre dur destiné à la réduction de l'oxyde de cuivre. Ce ballon est terminé par un long col effilé; il est garni d'un robinet *r* à l'une de ses extrémités; la pointe recourbée pénètre dans l'intérieur du tube H; la jonction entre l'appareil B et le tube H a lieu au moyen d'un tube de caoutchouc. L, lampe à alcool à double courant. B^1, ballon destiné à recevoir l'eau qui s'écoule à l'état liquide; son col I contient des fragments de chlorure de calcium. T^7, tube en U contenant de la potasse rougie. T^8, tube en U contenant de l'acide phosphorique anhydre; ce tube est entouré d'un mélange réfrigérant. T^9, tube témoin à acide phosphorique anhydre. T^{10}, tube à acide phosphorique anhydre non taré, et servant seulement à préserver le témoin du contact de l'air humide. A^1, éprouvette contenant de l'acide sulfurique à travers lequel se dégage l'hydrogène en excès.

Il résulte des nombreuses expériences faites par M. Dumas que l'eau est formée de 100 d'oxygène et de 12,50 d'hydrogène, et que, par conséquent, l'équivalent de l'hydrogène est 12,50.

La composition de l'eau en centièmes devient alors :

Oxygène.	88,888
Hydrogène.	11,112
Eau.	100,000

On peut déduire encore la composition de l'eau des densités de l'oxygène et de l'hydrogène.

On a vu que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

0,13852 = 2 fois la densité de l'hydrogène;
1,10563 = 1 fois la densité de l'oxygène.

Ces nombres sont entre eux comme 12,52 et 100.

Pour déterminer le rapport qui existe entre le volume de la vapeur d'eau et les volumes des gaz qui la constituent, il suffit de comparer la densité de la vapeur d'eau avec la somme de la densité de l'oxygène et du double de la densité de l'hydrogène.

La densité de la vapeur d'eau déterminée par Gay-Lussac est 0,624, et d'après M. Regnault, 0,622.

En ajoutant au double de la densité de l'hydrogène = 0,13852, la densité de l'oxygène = 1,10563, la somme 1,24415 se confond exactement avec le double de la densité de la vapeur d'eau.

On voit donc que 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène représentent 2 volumes de vapeur aqueuse, et que 1 volume de vapeur d'eau est formé de 1 volume d'hydrogène et d'un demi-volume d'oxygène.

En résumé : *En centièmes,* l'eau contient 88,888 d'oxygène,
11,112 d'hydrogène.

En équivalents, elle est formée de 1 équivalent d'oxygène = 100 et de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50.

En volumes, elle contient 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène formant 2 volumes de vapeur aqueuse. Sa formule HO représente 1 équivalent d'eau, ou 112,50.

Préparation de l'eau à l'état de pureté.

En soumettant l'eau à la distillation, on la débarrasse des corps étrangers qu'elle tient en dissolution.

Ces corps sont de deux espèces : les uns gazeux ou volatils, tels que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, l'ammoniaque, l'azotate et le carbonate d'ammoniaque; les autres fixes, tels que les sels à bases de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, d'alumine.

Les premières quantités d'eau qui passent à la distillation entraînent les corps gazeux ou volatils, et doivent être rejetées comme impures; les matières fixes restent au fond de l'appareil distillatoire.

La distillation doit être arrêtée au moment où les sels tenus en dissolution dans l'eau commencent à se déposer. Si l'on prolongeait l'opération, l'eau distillée pourrait contenir de petites quantités de ces mêmes sels entraînés mécaniquement ou même décomposés.

Appareils distillatoires.

On emploie plusieurs espèces d'appareils distillatoires.

Le plus simple se compose d'une cornue de verre et d'un ballon (pl. X, fig. 3).

L'eau introduite dans la cornue, qu'elle remplit aux trois quarts, est portée à l'ébullition sur un fourneau ordinaire. La vapeur qui se produit se condense dans le récipient qui plonge dans l'eau, et qu'on a soin de maintenir froid.

Les premières portions d'eau distillée sont rejetées, celles que l'on recueille ensuite sont pures; la distillation ne doit être arrêtée que lorsque les 4/5es environ de l'eau ont passé dans le récipient.

L'eau distillée dans des appareils de verre est quelquefois légèrement alcaline, parce que l'eau bouillante attaque le verre de mauvaise qualité et dissout des traces de soude.

Quelquefois aussi, l'eau distillée contient un peu d'acide chlorhydrique, qui provient du chlorure de magnésium que la concentration décompose en magnésie et en acide chlorhydrique. On évite cette altération de l'eau en ajoutant dans l'eau soumise à la distillation une certaine quantité de chaux, qui forme, avec le chlorure de magnésium, de la magnésie et du chlorure de calcium, qui ne se décomposent pas par l'ébullition. La chaux, ayant l'avantage d'absorber l'acide carbonique contenu dans l'eau, doit être employée en excès; toutefois, dans la plupart des cas, on prépare l'eau distillée sans ajouter de chaux dans l'appareil distillatoire.

On prépare ordinairement l'eau distillée dans un appareil qui porte le nom d'*alambic*. Une chaudière de cuivre, appelée *cucurbite*, contient le liquide à distiller; elle est recouverte par le *chapiteau*, pièce mobile qui complète avec elle une sorte de cornue. Le col s'adapte à un tube recourbé qui porte le nom de *serpentin* et qui plonge dans un réfrigérant, où l'on maintient un courant d'eau froide arrivant par la partie inférieure, tandis que l'eau chaude sort par la partie supérieure et peut servir à alimenter la cucurbite (pl. X, fig. 4).

On doit à Gay-Lussac un petit appareil distillatoire qui peut s'appliquer non seulement à l'eau distillée, mais encore à toutes sortes de liquides (pl. X, fig. 5).

Cet appareil se compose d'un ballon de verre A, dans lequel on introduit le liquide à distiller, communiquant avec un tube condensateur BC, qui s'engage dans un ballon D. Ce tube traverse un réfrigérant légèrement incliné EF, qui reçoit de l'eau froide par le robinet R et qui perd son eau chaude par le tube G.

Cet excellent système de condensation peut être utilement employé dans l'industrie.

Essai de l'eau distillée.

L'eau distillée étant employée dans toutes les recherches analytiques, il est indispensable, avant de l'appliquer aux expériences, d'en constater la pureté.

L'eau distillée, pour être considérée comme pure, ne doit pas former de précipité avec les réactifs suivants :

Les *eaux de chaux*, *de baryte*, l'*acétate de plomb tribasique*, qui indiquent la présence de l'acide carbonique ;

Le *chlorure de baryum*, qui précipite les sulfates ;

L'*azotate d'argent*, qui forme, avec les chlorures, du chlorure d'argent insoluble ;

L'*oxalate d'ammoniaque*, qui précipite les sels de chaux ;

L'*acide sulfhydrique* ou les *sulfures solubles*, indiquant la présence des métaux proprement dits ;

Le *bichlorure de mercure*, le *chlorure d'or* et le *sulfate de zinc*, qui précipitent les matières organiques.

L'eau distillée ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine.

Les eaux distillées, préparées même avec un grand soin, ne sont pas toujours pures : ainsi l'eau de Seine distillée peut contenir de l'acide carbonique, une certaine quantité d'ammoniaque et souvent une matière organique. Néanmoins, cette eau distillée convient parfaitement à toutes les opérations chimiques. (M. Chevreul.)

On constate facilement la présence des matières organiques dans une eau en y ajoutant un peu de chlorure d'or et en faisant bouillir ; la liqueur prend une teinte brune, due à la réduction du chlorure d'or, quand elle contient des matières organiques. (M. Dupasquier.)

État naturel de l'eau.

L'eau est un des corps les plus abondamment répandus dans la nature. Elle existe en combinaison dans un grand nombre de minéraux (gypse, peroxyde de fer hydraté, etc.). On la trouve, à l'état de liberté, sous forme solide, liquide ou gazeuse.

1° *Eau à l'état solide.*

L'eau se rencontre à l'état solide dans l'atmosphère sous la forme de neige, de grêle, de grésil, etc.

La *neige* est produite par la congélation de la vapeur d'eau que contient l'atmosphère. Pour que ce phénomène se produise, il faut que la température de l'air soit voisine de 0°, ou plus basse ; mais comme la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air diminue à mesure que la

température s'abaisse, la neige est très peu abondante pendant les grands froids (de — 20°, par exemple) ; elle tombe alors sous forme de grains très petits.

Les flocons de neige affectent des formes très diverses : on en a décrit plus d'une centaine ; elles dérivent, comme nous l'avons dit plus haut, d'un prisme régulier à six pans. Les figures qui se présentent le plus fréquemment sont des lames hexagonales minces et transparentes ; ces lames sont quelquefois isolées, mais le plus souvent elles forment la partie centrale d'étoiles planes à six rayons, dont les formes sont extrêmement variées. D'autres figures sont produites par un noyau central, plan ou sphérique, hérissé dans tous les sens d'aiguilles prismatiques. Enfin, on rencontre des prismes hexaèdres ou des aiguilles isolées ; quelquefois ces aiguilles sont à peine de la grosseur d'un cheveu.

Pour étudier les formes cristallines de la neige, il faut choisir un temps calme et serein ; la neige qui tombe pendant que le vent souffle présente un grand nombre de petits cristaux brisés ou de grains irrégulièrement arrondis ; le brouillard a pour effet de rendre les flocons de neige irréguliers et opaques.

La *grêle* est de l'eau solide qui tombe sous forme de masses opaques qui présentent l'aspect de la neige agglomérée. Lorsque ces masses sont sphéroïdales, que leur diamètre ne dépasse pas 3 ou 4 millimètres et que leur dureté n'est pas considérable, elles constituent ce que l'on nomme le *grésil*. Le grésil tombe ordinairement pendant l'hiver et le printemps ; il n'accompagne que très rarement les orages.

La *grêle proprement dite* se compose de grains piriformes qui atteignent quelquefois des dimensions considérables ; ainsi on a observé plusieurs fois des grêlons dont le poids dépassait 100 grammes. En brisant des grêlons volumineux, on reconnaît qu'ils sont formés de couches alternatives de neige et de glace. Quelquefois on voit tomber des grêlons transparents ; mais ce sont des gouttes de pluie qui ont pris subitement l'état solide, sous l'influence d'un vent froid.

On observe souvent dans les hautes régions de l'atmosphère des nuages formés d'aiguilles prismatiques de glace qui produisent des phénomènes optiques particuliers, et notamment les phénomènes connus sous le nom de *halos*.

A la surface de la terre, l'eau solide constitue les neiges éternelles, les glaciers sur les montagnes élevées, et les immenses amas de glace des mers polaires. Les *glaciers* sont de vastes dépôts d'eau congelée sous forme de grains analogues au grésil, qui occupent le fond des vallées dans les grandes chaînes de montagnes. Les glaciers paraissent avoir été formés par de grandes masses de neige qui ont été successivement pénétrées d'eau liquide et congelées de nouveau. Ils ont d'ordinaire plusieurs lieues d'étendue et souvent plus de 100 mètres d'épaisseur ; ils se meu-

vent lentement et d'une manière continue (de 40 à 50 mètres par an) en glissant sur les plans inclinés qu'ils recouvrent ; des fragments de roches et des débris de tous genres sont entraînés dans ce mouvement et viennent s'accumuler dans les parties basses des vallées : c'est ainsi que se forment les collines auxquelles on a donné le nom de *moraines*.

L'eau que l'on trouve dans la nature à l'état solide est ordinairement plus pure que l'eau liquide. Ainsi, l'eau de mer soumise à un froid intense donne de la glace qui est à peine salée, et les différents sels que contient cette eau restent dans la partie qui conserve l'état liquide ; ce moyen de concentration de l'eau de mer est appliqué, dans les régions du Nord, à l'extraction du sel marin.

La neige peut être considérée comme de l'eau presque pure ; elle renferme cependant de l'air atmosphérique condensé dans ses pores, et, de plus, elle peut être mêlée avec différents corpuscules tenus en suspension dans l'air, quand on la recueille dans les premiers moments de sa chute.

2° *Eau à l'état gazeux.*

L'air atmosphérique contient de la vapeur d'eau en quantité variable ; mais il est ordinairement très éloigné de son point de saturation. Lorsque la quantité de vapeur d'eau qui existe dans l'air à une certaine température devient plus grande que celle qui produit la saturation à cette température, une partie de cette vapeur se condense sous forme de petites vésicules dont l'extérieur paraît être à l'état liquide, et l'intérieur à l'état gazeux. On appelle *vapeur vésiculaire* cette modification particulière de la vapeur d'eau ; les nuages paraissent être formés de vapeurs vésiculaires. La condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air est la cause de la rosée et de la gelée blanche, de la pluie, des brouillards, de la neige, etc.

L'eau peut aussi se trouver à l'état de vapeur dans l'intérieur de la terre. Cette vapeur se développant dans des cavités fermées de toutes parts, acquiert, dans certains cas, une force élastique considérable et peut devenir la cause de phénomènes très variés. On verra, en effet, dans la suite de cet ouvrage, que des réactions chimiques particulières peuvent se produire sous l'influence de l'eau soumise à des températures supérieures à son point d'ébullition. De plus, les propriétés dissolvantes de l'eau se modifient sous l'influence d'une pression et d'une température élevées ; nous avons déjà dit que certains corps qui sont amorphes quand ils se forment dans l'eau à la température ordinaire, prennent la forme cristalline quand cette eau soumise à une pression suffisante est portée à la température de 300° environ. (M. de Sénarmont.) Plusieurs substances, telles que la silice, l'acide borique, etc., qui sont fixes à une température élevée, sont facilement entraînées par la vapeur d'eau surchauffée : c'est probablement ainsi que l'acide borique est amené à la surface du sol par les vapeurs des *soffioni* de Toscane.

3° *Eau à l'état liquide.*

L'eau à l'état liquide paraît être le corps le plus abondamment répandu à la surface de la terre ; en effet, les trois quarts environ de cette surface sont occupés par les mers, dont la profondeur est souvent assez considérable pour que la sonde n'ait pu en atteindre le fond. De plus, la terre renferme dans son intérieur d'immenses nappes d'eau stagnantes ou animées de mouvements plus ou moins rapides qui forment des *lacs* et des *fleuves* souterrains.

L'eau liquide paraît avoir joué un rôle des plus importants dans les grandes révolutions qui ont bouleversé notre globe ; c'est à son action qu'on doit rapporter la plupart des révolutions locales qui s'opèrent encore actuellement. On peut, sous ce rapport, distinguer l'action physique ou chimique de l'action purement mécanique de l'eau.

Plusieurs minéraux peuvent être dissous ou décomposés par l'eau pure ou par l'eau qui contient diverses matières étrangères : ainsi le sel gemme, le sulfate de chaux, etc., se dissolvent dans l'eau pure. Le carbonate de chaux se dissout dans l'eau chargée d'acide carbonique qui l'abandonne ensuite en arrivant à la surface du sol, lorsque l'excès de gaz s'est dégagé. L'eau qui tient de l'acide carbonique en dissolution peut décomposer lentement certaines roches qui renferment des silicates ; il se forme ainsi des carbonates, et la silice est mise en liberté (Ebelmen).

L'eau, comme agent mécanique, peut produire des effets extrêmement puissants : ainsi, il arrive quelquefois que des couches argileuses se trouvent délayées par l'action prolongée des eaux, et que d'autres couches qu'elles supportent s'affaissent ou s'écroulent subitement. On connaît les effets destructeurs des inondations, des trombes, des torrents provenant de la fonte des neiges dans les hautes montagnes, etc. Lorsqu'une masse d'eau considérable est en mouvement, même sur une pente très faible, elle peut entraîner à de grandes distances des débris de toute espèce, et principalement des roches peu agrégées qui restent d'abord en suspension ; ces matières se déposent ensuite peu à peu, suivant l'ordre de leurs densités : c'est ainsi qu'on explique la formation des terrains de sédiment. Nous voyons, d'ailleurs, des phénomènes du même genre se produire actuellement dans des inondations locales.

Air dissous dans l'eau. — Les différentes eaux que l'on trouve dans la nature renferment constamment en dissolution de l'acide carbonique, et de plus, un mélange d'oxygène et d'azote. On constate la présence de ces gaz en remplissant entièrement d'eau un ballon de verre de 2 litres environ de capacité (pl. X, fig. 2). On met le ballon A en communication par un bouchon avec un tube B, également rempli d'eau, qui s'engage sous une cloche C pleine d'eau ou mieux de mercure. On porte peu à peu l'eau du

ballon à l'ébullition, et l'on voit bientôt se dégager une quantité de gaz assez considérable qui vient se rendre dans la cloche : 100 volumes d'eau donnent environ 3,2 volumes de gaz.

En analysant l'air extrait de l'eau, on reconnaît qu'il est beaucoup plus riche en oxygène que l'air atmosphérique, qu'il contient 32 ou 33 volumes d'oxygène pour 100, au lieu des 21 volumes qui se trouvent dans l'air atmosphérique. La présence de cet excès d'oxygène s'explique facilement, car l'oxygène est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'azote, et la petite quantité de matières étrangères tenues en dissolution dans l'eau ordinaire ne modifie pas sensiblement la solubilité de ces deux gaz.

L'air dissous dans l'eau sert à la respiration des poissons. On constate ce fait en faisant bouillir de l'eau pour la priver d'air ; puis en la laissant refroidir dans un vase hermétiquement fermé. Un poisson que l'on plonge dans cette eau expire au bout de quelques instants.

Il est reconnu, d'ailleurs, que certaines espèces de poissons ne viennent presque jamais à la surface de l'eau, et que tous sont munis d'appareils bronchiques propres à absorber l'oxygène dissous dans l'eau. Lorsque la proportion d'oxygène contenue dans l'eau d'un étang vient à diminuer, les poissons qui le peuplent ne tardent pas à périr.

L'air que l'eau tient en dissolution donne aux eaux de source leur saveur fraîche et agréable. Ces eaux, privées d'air, deviennent lourdes, d'une digestion lente et difficile.

L'eau distillée est fade et insipide; mais si on l'agite avec de l'air, de manière qu'elle en soit saturée, elle devient propre à la boisson. C'est ainsi que dans les navires on peut faire usage de l'eau de mer distillée après l'avoir préalablement exposée à l'air.

L'air tenu en dissolution dans l'eau est également indispensable à la végétation ; cette observation est très importante pour la culture des plantes en serres.

On a cru pendant longtemps que l'air contenu dans les pores de la neige était moins riche en oxygène que l'air atmosphérique; mais il est démontré maintenant que l'air extrait de neiges prises à des hauteurs très variables a toujours la même composition que l'air atmosphérique. (M. Boussingault.)

Il ne suffit pas de comprimer et de faire fondre la neige pour recueillir l'air qu'elle contient ; l'oxygène étant plus soluble dans l'eau que l'azote, il resterait en dissolution dans l'eau provenant de la fusion de la neige un mélange gazeux plus riche en oxygène que celui qui se dégagerait. On doit donc, pour retirer l'air de la neige, la faire fondre, et porter l'eau à l'ébullition.

Principales espèces d'eaux naturelles. — Les différentes eaux qui arrivent à la surface de la terre sont à des températures très diverses, qui paraissent dépendre surtout de la profondeur des couches dont elles tirent leur origine. On sait, en effet, que la température augmente environ de

1 degré pour 30 mètres à mesure que l'on avance de la surface vers le centre de la terre. La température de certaines eaux, celles du Geyser, par exemple, dépasse 100°; on connaît plusieurs sources dont la température varie entre 80 et 100°. On appelle en général *eaux thermales* toutes les eaux dont la température dépasse la température ambiante.

Les matières qui se trouvent en dissolution dans les eaux sont extrêmement nombreuses ; elles varient d'ailleurs avec la nature des terrains que les eaux traversent. Les eaux naturelles peuvent renfermer des gaz, des acides libres, des sels, des matières organiques, etc.

Au point de vue des applications de l'eau à l'économie domestique, à la médecine et à l'industrie, on peut établir les quatre divisions suivantes parmi les eaux de qualités très variables que l'on rencontre dans la nature :

1° Eaux potables ;

2° Eaux séléniteuses ;

3° Eaux calcaires ;

4° Eaux minérales : nous comprenons sous cette dénomination toutes les eaux qui renferment une quantité suffisante de matières étrangères en dissolution pour qu'elles deviennent utiles à l'industrie, comme l'eau de mer, ou à la médecine, comme les eaux minérales proprement dites, ou *médicinales*.

1° Eaux potables. — Une eau potable peut être reconnue aux caractères suivants : elle est limpide, sans odeur ni saveur ; elle ne se trouble pas par l'ébullition, laisse un résidu très faible après l'évaporation, et forme dans l'eau de savon un précipité peu abondant. On voit qu'il ne suffit pas qu'une eau soit limpide pour qu'on puisse la regarder comme propre à la boisson ; en effet, un grand nombre d'eaux très impures conservent une transparence parfaite.

Parmi les eaux potables, on peut distinguer d'abord l'*eau de pluie*. Cette eau convient parfaitement à tous les usages domestiques ; cependant il paraît prouvé qu'on doit lui préférer pour la boisson les eaux qui renferment de petites quantités de sels calcaires ; on peut en dire autant des eaux qui proviennent de la fonte des neiges dans les grandes chaînes de montagnes.

L'eau de pluie contient en dissolution toutes les substances qui existent dans l'air, telles que l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique, de petites quantités d'acide azotique, de carbonate d'ammoniaque, ou d'azotate d'ammoniaque. Ces derniers sels existent surtout dans les eaux de pluies d'orage. Les eaux de pluie qui tombent en premier lieu contiennent en outre les corps étrangers, les poussières, qui se trouvent en suspension dans l'atmosphère. Toutefois l'eau de pluie, recueillie avec soin, est souvent très pure et peut remplacer l'eau distillée dans la plupart des opérations chimiques.

Une série d'analyses exécutées chaque mois sur les eaux de pluie recueillies dans les deux udomètres de l'Observatoire de Paris ont démontré que l'eau de pluie renferme constamment de l'azotate d'ammoniaque.

La proportion de ce sel varie beaucoup avec les saisons ; elle augmente en été et diminue en hiver ; un mètre cube d'eau de pluie renferme en moyenne $22^{gr},7$ d'azotate d'ammoniaque, ce qui correspond, pour le climat de Paris, à 31 kilogrammes d'azote fournis en un an par les eaux de pluie à chaque hectare de terrain. Les mêmes analyses ont prouvé que l'eau de pluie renferme du chlore, de la chaux et de la magnésie. (M. Barral.)

On a constaté récemment la présence de faibles quantités d'iode dans les eaux de pluie ; un litre d'eau de pluie contiendrait de $0^{gr},00002$ à $0^{gr},00005$ d'iode. La neige, le grésil, renfermeraient aussi des traces d'iode. La plupart des eaux potables, l'eau de Seine puisée en amont de Paris, par exemple, contiennent des quantités appréciables d'iode. (M. Chatin.)

Les *eaux de citernes* sont loin de présenter le même degré de pureté que l'eau de pluie recueillie en plein air ; on fait usage de ces eaux dans les contrées qui manquent d'eaux de bonne qualité fournies par les sources, les rivières ou les puits. Les eaux pluviales qui coulent sur les toits des maisons avant de se réunir dans les citernes entraînent avec elles, surtout après une longue sécheresse, une certaine quantité de matières minérales et organiques ; une partie de ces matières se précipitent au bout de quelque temps ; l'eau se purifie ainsi par le repos ; cependant elle s'altère souvent par suite de la décomposition des corps organiques qui s'emparent de l'oxygène qu'elle tient en dissolution. L'observation prouve, en effet, que les eaux de pluie après un certain temps de séjour dans les citernes contiennent moins d'oxygène qu'au moment où elles ont été recueillies ; il peut même arriver que ce gaz disparaisse complétement. Les eaux deviennent alors fades, désagréables à boire ; c'est particulièrement vers le mois de septembre, après de longues sécheresses, que les eaux de citernes acquièrent ces mauvaises qualités.

Toutefois, avec quelques précautions, on peut atténuer les causes d'insalubrité de ces eaux ; les eaux conservées dans des citernes bien aérées sont souvent d'un usage précieux pour la boisson et pour les usages domestiques ou industriels.

Dans certaines villes où les eaux potables sont rares, à Cadix, par exemple, chaque habitation possède une citerne ; le conduit par lequel l'eau s'introduit dans le réservoir porte un robinet au moyen duquel on fait écouler au dehors la première eau qui tombe ; et dès que les impuretés de l'atmosphère, des toits et des canaux sont enlevées par cette espèce de lavage, on tourne le robinet de manière à faire arriver dans la citerne l'eau qui continue à tomber.

L'eau des fleuves, des rivières, des sources, de puits, est moins pure que l'eau de pluie ; elle renferme des chlorures, des sulfates et des carbonates à base de chaux, de magnésie, et quelquefois de soude, de potasse et d'alumine. La composition de ces eaux varie avec la nature des terrains qu'elles ont traversés. Elles sont propres, le plus souvent,

à la boisson, à la cuisson des légumes, et n'ont pas de saveur sensible.

Les eaux que l'on considère comme les plus pures sont celles des torrents qui descendent des montagnes granitiques. On doit cependant leur préférer, pour la boisson, des eaux moins pures qui contiennent une petite quantité de sels calcaires. Les expériences de M. Boussingault ont établi nettement que la chaux des eaux potables concourt, avec celle que contiennent les aliments, au développement du système osseux.

On a signalé la présence de la silice et des silicates alcalins dans quelques eaux potables. La silice paraît être un des éléments constants des eaux employées pour la boisson : on en a trouvé des proportions notables dans les eaux de la Loire puisées au moment de leur débordement. (M. Deville.)

Nous donnons ci-après les analyses des eaux potables qui servent à l'alimentation des fontaines de Paris, et, de plus, les analyses des eaux des principaux fleuves de France.

Eaux des fontaines de Paris. — Nous extrayons les résultats suivants d'un travail de MM. Boutron et O. Henry, dans lequel ces chimistes ont indiqué les causes qui altèrent la pureté des eaux de la Seine dans sa traversée d'amont en aval de Paris, ainsi que les moyens à employer pour éviter cette altération.

L'eau de la Seine, un peu avant son entrée dans Paris, est déjà mélangée à celle de la Marne, et reçoit successivement l'eau fangeuse de la Bièvre, l'eau provenant des écluses du canal Saint-Martin, les eaux des bornes-fontaines, les eaux versées par de nombreuses bouches d'égouts, enfin celles qui s'écoulent dans les ruisseaux des quartiers industriels. L'eau de la Seine, très pure en amont de Paris, l'est déjà beaucoup moins quand elle est arrivée au pont Notre-Dame ; cette impureté augmente encore aux pompes à feu du Gros-Caillou et de Chaillot.

L'administration municipale doit donc, si elle veut former au quai de Conti, comme elle en a le projet, un vaste établissement hydraulique, faire construire préalablement sur les deux rives de la Seine deux grands égouts qui, partant du pont d'Austerlitz, aboutiraient au pont d'Iéna, et seraient destinés à recueillir les eaux de la Bièvre et celle de tous les égouts qui reçoivent les eaux ménagères et celles qui proviennent du lavage des voies publiques.

L'eau d'Arcueil, qui alimente plusieurs collèges et hôpitaux de la partie sud de Paris, a été, de la part de MM. Boutron et Henry, l'objet d'un examen particulier. Ils ont vu que l'eau puisée à Rungis, origine des premières sources, renferme une quantité de bicarbonates alcalins et calcaires presque double de celle que contient l'eau prise au château d'eau de l'Observatoire. Cette différence tient à ce qu'une partie de l'acide carbonique, qui constitue les bicarbonates solubles, venant à se dégager par suite des arrêts ou chocs successifs que l'eau éprouve pendant ce trajet de 16 kilomètres, il se dépose sur le radier de l'aqueduc ou dans les con-

duites une quantité de carbonate neutre de chaux insoluble qui correspond à l'acide carbonique dégagé. De là des incrustations considérables qui finiraient par obstruer totalement les conduites, si elles n'étaient pas régulièrement enlevées.

L'eau du canal de l'Ourcq, qui alimente toutes les bornes-fontaines destinées surtout à la population pauvre de Paris, a été examinée aussi par MM. Boutron et Henry. Après avoir fait l'analyse de tous les petits cours d'eau qui se jettent dans le canal, depuis la prise d'eau de Mareuil jusqu'au bassin de la Villette, ces chimistes pensent qu'il serait utile de détourner quelques uns de ces petits affluents, dont le volume est de peu d'importance et qui ne fournissent au canal que des eaux de mauvaise qualité. Au moyen de cette élimination, les eaux du canal de l'Ourcq, que l'introduction récente du Clignon a déjà contribué à rendre plus abondantes et plus salubres, acquerront toutes les qualités des eaux potables, et pourront, au besoin, être distribuées dans certaines fontaines publiques.

Eau de la Seine. Analyses de MM. Boutron et Henry.

SUBSTANCES contenues dans 1 litre d'eau.	PONT d'Ivry.	PONT Notre-Dame.	POMPE du Gros-Caillou	POMPE de Chaillot.
	lit.	lit.	lit.	lit.
Azote et oxygène.	0,003	0,003	0,004	0,003
Acide carbonique libre. . . .	0,013	0,014	0,014	0,013
	gram.	gram.	gram.	gram.
Bicarbonate de chaux	0,132	0,174	0,229	0,230
Bicarbonate de magnésie. . .	0,060	0,062	0,075	0,076
Sulfate de chaux anhydre . .	0,020	0,039	0,040	0,040
Sulfate de magnésie anhydre. } Sulfate de soude anhydre. . . }	0,010	0,017	0,027	0,030
Chlorure de calcium. . . . . } Chlorure de magnésium . . . } Chlorure de sodium . . . . . }	0,010	0,025	0,032	0,032
Sels de potasse.	traces.	traces.	traces.	traces.
Nitrate alcalin	traces.	traces.	traces très sensibles.	traces très sensibles.
Silice, alumine, oxyde de fer.	0,008	0,014	0,023	0,024
Matière organique azotée. . .	indices.	indices.	indices très sensibles.	indices très sensibles.
	gram.	gram.	gram.	gram.
Poids des substances (1) . .	0,240	0,331	0,426	0,432

(1) Dans toutes ces analyses, les carbonates de chaux et de magnésie ont été considérés comme étant dans les eaux à l'état de bicarbonates solubles, ce qui augmente le poids de ces sels d'environ un tiers.

Composition de l'eau d'Arcueil, prise au château d'eau de l'Observatoire, d'après MM. Boutron et Henry.

Eau = un litre.

	lit.
Azote et oxygène	0,004
Acide carbonique libre	0,070
	gr.
Bicarbonate de chaux	0,158
Bicarbonate de magnésie	0,060
Sulfate de chaux anhydre	0,138
Sulfate de soude, Sulfate de magnésie } anhydre	0,072
Chlorure de sodium, Chlorure de calcium, Chlorure de magnésium	0,081
Sels de potasse, Nitrate alcalin	traces.
Silice, alumine, oxyde de fer	0,018
Matière organique	traces à peine sensibles.
	gr. 0,527

Eau du puits de Grenelle.

Eau = un litre.

ANALYSE DE MM. BOUTRON ET HENRY, 1845.

	gr.
Bicarbonate de chaux	0,0292
Bicarbonate de magnésie	0,0092
Bicarbonate de potasse	0,0100
Sulfate de potasse, Sulfate de soude	0,0320
Chlorures de potassium et de sodium	0,0579
Silice	0,0100
Alumine et oxyde de fer	0,0020
Matière organique	traces.
	0,1494

Eau = un litre.

ANALYSE DE M. PAYEN, 1841.

	gr.
Carbonate de chaux	0,0680
Carbonate de magnésie	0,0142
Bicarbonate de potasse	0,0296
Sulfate de potasse	0,0120
Chlorure de potassium	0,0109
Silice	0,0057
Substance jaune particulière	0,0002
Matière organique azotée	0,0024
	0,1430

Eau du canal de l'Ourcq, puisée à la gare circulaire de la Villette.

Eau = un litre.

Air atmosphérique . . . . } Acide carbonique libre . . }	quantité indéterminée.
	gr.
Bicarbonate de chaux	0,158
Bicarbonate de magnésie.	0,075
Sulfate de chaux anhydre	0,080
Sulfates de soude et de magnésie anhydres.	0,095
Chlorure de sodium. . . } Chlorure de calcium . . . } Chlorure de magnésium. . }	0,113
Nitrate alcalin.	traces.
Silice, alumine, oxyde de fer	0,069
Matière organique azotée	indices sensibles.
	0,590

Eau de la Loire. — Voici la composition (sur 1000 parties) d'un échantillon de cette eau pris au pont de Mehung, au moment d'une forte crue :

Chlorure de sodium	0,0048
Sulfate de soude	0,0034
Carbonate de chaux	0,0481
Carbonate de magnésie.	0,0061
Carbonate de soude.	0,0146
Silicate de potasse	0,0044
Alumine	0,0071
Silice.	0,0406
Peroxyde de fer	0,0055
	0,1346

(M. H. Deville.)

L'eau de la Loire est une eau potable de très bonne qualité. Sa composition paraît changer notablement, dans les différents points de son cours, suivant la nature des terrains qu'elle traverse.

Eau de la Garonne. — L'eau de la Garonne, puisée à Toulouse, renferme sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0032
Sulfate de soude	0,0053
Sulfate de potasse	0,0076
Carbonate de chaux	0,0645
Carbonate de magnésie	0,0034
Carbonate de soude	0,0065
Carbonate de manganèse	0,0030
Silice	0,0401
Peroxyde de fer	0,0031
	0,1367

(M. H. DEVILLE.)

On voit que la composition de cette eau se rapproche beaucoup de celle de l'eau de la Loire.

Eau du Rhône. — L'eau du Rhône, prise à Lyon, au mois de mars, a présenté la composition suivante (sur 1000 parties) :

Chlorures de sodium, de calcium, de magnésium	0,001
Sulfate de magnésie	0,016
Sulfate de chaux	0,014
Carbonate de chaux	0,141
Azotates de potasse et de magnésie	0,003
Silice	traces.
Matières organiques	0,007
	0,184

(M. BINEAU.)

Eau du Rhin. — L'eau du Rhin, prise à Bâle, contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0015
Sulfate de soude	0,0018
Sulfate de chaux	0,0154
Sulfate de magnésie	0,0039
Carbonate de chaux	0,1279
Carbonate de magnésie	0,0135
Silice	0,0021
Perte	0,0050
	1,1711

(M. PAGENST.)

Eau de l'Escaut. — L'eau de l'Escaut renferme beaucoup plus de ma-

tières solides, et surtout de carbonate de chaux, que les eaux dont nous venons de donner la composition ; elle contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,047
Sulfates de chaux et de magnésie	0,008
Carbonate de chaux	0,233
Silice	0,006
Matières organiques	traces.
	0,294

(M. TORDEUX.)

Eau de la Tamise. — Un échantillon d'eau puisée à Greenwich, d'une densité égale à 1,001, a donné à l'analyse les résultats suivants (sur 1000 parties) :

Sulfate de potasse	0,01953
Sulfate de soude	0,05587
Sulfate de magnésie	0,00780
Chlorure de magnésium	0,01635
Chlorure de calcium	0,02317
Carbonate de chaux	0,20514
Silice	0,01132
Phosphate d'alumine } Fer }	traces.
Matière organique	0,05814
	0,39732

Cette eau renferme en outre un peu plus de 0,007 de son volume d'acide carbonique libre. (M. BENNETT.)

Eau d'un puits du bassin de Londres. — Cette eau possède une réaction alcaline très prononcée ; elle donne, par l'évaporation, un résidu (de 0gr,803 par litre) qui ne contient pas de sels de potasse et qui renferme une petite quantité de phosphates. Voici la composition en centièmes de ce résidu :

Carbonate de soude	20,70
Sulfate de soude	42,94
Chlorure de sodium	22,58
Carbonate de chaux	10,96
Carbonate de magnésie	1,92
Phosphate de chaux	0,34
Phosphate de fer	0,43
Silice	0,79
	100,66

(M. GRAHAM.)

2° Eaux séléniteuses. — Les eaux séléniteuses et les eaux calcaires sont souvent comprises sous la dénomination d'*eaux crues* ou d'*eaux dures*; ces deux espèces d'eau présentent la propriété de former des grumeaux abondants avec l'eau de savon; de plus, elles durcissent les légumes; elles sont, par conséquent, inapplicables au plus grand nombre des usages domestiques : on les emploie cependant comme boisson dans certaines localités. Les propriétés fâcheuses de ces eaux doivent être attribuées à la présence des sels calcaires.

Les eaux *séléniteuses* contiennent la plus grande partie de leur chaux à l'état de sulfate. Telles sont les eaux des puits de Paris, qui sont quelquefois saturées de sulfate de chaux (plâtre). Elles ne se troublent pas par l'ébullition, et forment des précipités abondants avec l'oxalate d'ammoniaque et le chlorure de baryum.

Les eaux séléniteuses peuvent être rendues, sinon potables, du moins propres à la cuisson des légumes et au savonnage, lorsqu'on y verse une dissolution de carbonate de soude : $CaO,SO^3 + NaO,CO^2 = NaO,SO^3 + CaO,CO^2$. Cette réaction produit du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude; ce dernier sel, quoique soluble dans l'eau, est sans inconvénient dans la plupart des opérations industrielles.

On peut, à l'aide du savon, rendre l'eau séléniteuse propre au savonnage. Il suffit d'une petite quantité de savon pour précipiter toute la chaux à l'état de margarate, de stéarate et d'oléate de chaux insolubles; ces précipités étant une fois formés, le savon se dissout sans éprouver de décomposition.

Comme exemple d'une eau très séléniteuse, nous citerons l'analyse suivante de l'eau d'un puits de Paris (eau du puits du poste-caserne n° 6, avenue de la Porte-Maillot). 1000 parties de cette eau renferment :

Carbonate de chaux	0,33
Sulfate de chaux	1,32
Chlorure de magnésium	0,30
Chlorures de sodium et de calcium	0,42
Silice	0,02
Azotate alcalin	0,03
Matières organiques	traces.
Perte	0,01
	2,43

(M. Poggiale.)

3° Eaux calcaires. — Les eaux de cette espèce contiennent du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Elles bleuissent la dissolution de bois de Campêche, se troublent par l'ébulli-

tion et par l'exposition à l'air ou sous l'influence de l'eau de chaux. On les rend potables et propres aux usages domestiques :

1° En les faisant bouillir quelques instants et les abandonnant ensuite au repos (l'excès d'acide carbonique qui maintenait le sel calcaire en dissolution se dégage, et il se précipite une poudre blanche qui n'est autre que du carbonate de chaux).

2° En les agitant au contact de l'air, ce qui détermine aussi le dégagement de l'acide carbonique en excès et le dépôt du carbonate de chaux.

3° En les traitant par de l'eau de chaux jusqu'à ce qu'elles ne précipitent plus avec ce réactif. Dans ce cas, le bicarbonate de chaux est transformé en carbonate neutre de chaux, qui est insoluble : $CaO,2CO^2 + CaO = 2\,(CaO,CO^2)$

Pour reconnaître la présence du bicarbonate de chaux tenu en dissolution dans les eaux, on peut employer la teinture alcoolique de bois d'Inde. La matière colorante jaune de ce bois passe au violet lorsque l'eau contient la plus faible trace de bicarbonate de chaux. Ce caractère suffit, en général, pour l'essai des eaux potables, dans lesquelles on ne rencontre jamais, ou presque jamais, de bicarbonate de potasse ou de soude. Pourtant, comme ces derniers sels font aussi passer au violet la dissolution de bois d'Inde, et qu'ils pourraient exister accidentellement dans l'eau à essayer, on ajoute à l'eau quelques gouttes de chlorure de calcium, qui ne forme un précipité que dans le cas où l'eau contiendrait du bicarbonate de potasse ou de soude. (M. Dupasquier.)

Lorsque l'eau chargée de carbonate ou de phosphate de chaux est abandonnée au contact de l'air ou soumise à l'action de la chaleur, ces deux sels se déposent parce que l'excès d'acide carbonique qui les tenait en dissolution se dégage. La plupart des stalactites et beaucoup de dépôts de carbonate ou de phosphate calcaires sont formés par ce mode de précipitation lente. Les dépôts que laissent certaines eaux dans les tuyaux de conduite ont la même origine.

De grandes quantités d'eau évaporées dans des générateurs et dans des chaudières à vapeur déposent contre les parois de ces appareils des sels calcaires dont la dureté est une cause de détérioration des chaudières, parce qu'il faut souvent employer le marteau pour les détacher. On obvie à cet inconvénient en introduisant dans l'eau de la râpure de pommes de terre, ou de l'argile, ou bien du chlorhydrate d'ammoniaque ou du carbonate de soude. Ces corps, et principalement le carbonate de soude, dont M. Kuhlmann a proposé l'emploi, empêchent le résidu de l'évaporation de l'eau de s'agréger et permettent de l'enlever facilement.

Dans un grand nombre de cas, on pourrait séparer les sels calcaires et magnésiens des eaux avant de remplir les chaudières, en précipitant ces sels à chaud par une quantité suffisante de carbonate de soude.

Comme exemple d'une eau éminemment calcaire, nous citerons une analyse de l'eau incrustante de Saint-Allyre. Un litre de cette eau contient :

		gr.
Acide carbonique libre.		1,4070
Carbonate de chaux.	1,6342	
Carbonate de magnésie	0,3856	
Carbonate de soude.	0,4886	
Carbonate de fer	0,1410	
Sulfate de soude.	0,2895	
Chlorure de sodium.	1,2519	4,6400
Silice	0,3900	
Matière organique non azotée.	0,0130	
Phosphate de manganèse . . . / Carbonate de potasse . . . . . / Crénate et apocrénate de fer. .	0,0462	
		6,0470

(M. Girardin.)

4° Eaux minérales. — Comme nous l'avons dit précédemment, nous comprenons sous ce titre les eaux des mers, des lacs salés, des sources salées, etc., et les *eaux minérales proprement dites.*

Eaux de mers. — La température des eaux de l'Océan atteint un maximum de 26 ou 27° dans les régions équatoriales; à mesure que l'on se rapproche de l'un ou de l'autre pôle, cette température diminue assez régulièrement, malgré les mouvements des marées et les nombreux courants et contre-courants qui ramènent les eaux de l'équateur aux pôles, et réciproquement. L'eau de mer est d'autant plus froide qu'on la puise à une profondeur plus considérable : ainsi, dans les mers équatoriales, tandis que les couches superficielles sont à 26 ou 27°, les couches de la profondeur de 3000 ou de 4000 mètres sont à une température voisine de + 2°.

Dans le voisinage du Spitzberg, pendant le mois de juillet 1838, la température de la surface de la mer se maintint entre + 1°,45 et + 6°,05, tandis que celle du fond resta entre 0°,2 et + 2°. (M. Martins.)

La densité de l'eau de mer présente des variations assez sensibles. La densité de l'eau de la Méditerranée est la plus considérable (1,02930); celle de la mer Glaciale est la plus faible (1,00057); les autres mers donnent des nombres intermédiaires entre les deux précédents. (M. Marcet.)

Les eaux des différentes mers extérieures donnent, par l'évaporation à sec, un résidu dont le poids varie entre 0,03218 et 0,03669 du poids de l'eau (M. Darondeau). L'eau de la Méditerranée laisse un résidu qui est représenté par 0,037177 ; cette mer est donc la plus riche en matières solides.

La plus grande partie de l'eau pure qui est enlevée chaque jour à l'Océan

par l'évaporation, n'y retourne qu'après avoir traversé une certaine étendue de terres et s'être chargée de tous les corps qu'elle a pu dissoudre ; on conçoit donc que la proportion des matières solides en dissolution dans l'eau de mer doive augmenter au bout d'un certain temps. Une certaine quantité des sels de chaux que contient l'eau de mer est enlevée par les mollusques et les zoophytes ou par les végétaux ; mais les sels alcalins ne sont assimilés qu'en très petite quantité par les animaux et les végétaux, de sorte qu'en dernier résultat la proportion de ces sels doit augmenter notablement au bout d'un très grand nombre d'années.

Le chlorure de sodium constitue à lui seul les trois quarts du poids du résidu de l'évaporation de l'eau de mer, qui contient, en outre, des chlorures de potassium et de magnésium, du sulfate et du carbonate de chaux (et même de faibles quantités de silice et de phosphate de chaux), du sulfate de potasse, du sulfate de magnésie et des bromures et iodures en quantité très faible. De plus, on doit évidemment trouver dans l'eau de mer des traces de toutes les matières susceptibles d'être entraînées par les eaux qui viennent s'y rendre : ainsi, on a constaté dans l'eau de l'océan Atlantique des traces de différents métaux, tels que le plomb, le cuivre et l'argent (MM. Malaguti, Durocher et Sarzeau). Certains végétaux marins, les varechs, par exemple, semblent s'assimiler de préférence les bromures et les iodures que les eaux de mer tiennent en dissolution ; ces composés paraissent exister dans les cendres de ces végétaux en proportion beaucoup plus forte que dans le résidu de l'évaporation de l'eau de mer.

Le chlorure de sodium formant la plus grande partie des matières salines contenues dans l'eau de mer, on peut étudier les variations que subit la *salure* de cette eau en dosant le chlore qu'elle contient à l'état de chlorure au moyen d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Un grand nombre de dosages faits par cette méthode ont conduit aux résultats suivants :

La salure augmente notablement avec la profondeur.

A l'embouchure des grands fleuves, de la Tamise, par exemple, la salure diminue.

L'eau puisée à plusieurs lieues des côtes, pendant le flux et le reflux, présente la même composition ; mais à une petite distance des côtes, la salure de l'eau de mer augmente notablement pendant la marée montante. On peut expliquer ce résultat en remarquant que le mélange de l'eau salée avec l'eau douce, que fournissent les sources si nombreuses sur les bords de la mer, se fait beaucoup plus complétement lorsque la mer est haute que lorsqu'elle est basse. (J. Reiset et Pelouze.)

La salure de l'eau de mer diminue d'une manière appréciable dans le voisinage des côtes, même lorsque ces côtes appartiennent à de très petites îles.

Lorsque l'eau de mer séjourne près des côtes, sur un fond de marne

argileuse, elle devient plus riche en chaux et plus pauvre en magnésie; une partie de la magnésie contenue dans l'eau de mer paraît remplacer la chaux qui existe à l'état de carbonate dans les marnes et qui se dissout en partie dans l'eau de mer. (M. Forchhammer.)

Les eaux douces dissolvent de 1/20e à 1/30e de leur volume d'un mélange d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique, qui contient environ 32 pour 100 d'oxygène et au plus 4 pour 100 d'acide carbonique; mais les eaux de mer renferment de 1/30e à 1/45e de leur volume d'un mélange dans lequel la proportion d'acide carbonique s'élève à 9 ou 10 pour 100 et celle de l'oxygène à 33 pour 100. Ces nombres représentent la composition moyenne des gaz dissous dans l'eau de mer puisée par un temps sombre et loin des influences de la végétation. Après une série de beaux jours, et surtout dans le voisinage d'une végétation marine abondante, la proportion d'oxygène peut augmenter jusqu'à 39 pour 100; l'acide carbonique suit une marche inverse. La proportion d'oxygène est toujours un peu plus forte, et celle de l'acide carbonique un peu plus faible pendant le jour que pendant la nuit. (M. Lewy; M. Morren.)

L'eau de mer, soumise à la distillation et convenablement aérée, devient une eau potable de bonne qualité. La plupart des navires sont actuellement pourvus d'appareils distillatoires, dans lesquels on utilise le plus souvent la chaleur perdue des foyers des cuisines. Telles sont les *cuisines distillatoires* de MM. Peyre et Rocher. Un appareil récemment proposé par M. Normandy permet d'obtenir immédiatement de l'eau aérée; la vapeur, avant de se condenser, se mêle avec de l'air qui circule d'une manière continue dans l'intérieur de l'appareil.

Voici la composition des eaux des principales mers.

Mer du Nord. — Les analyses qu'on a faites successivement de l'eau de la mer du Nord, puisée à différents endroits, prouvent que la composition de cette eau est sensiblement constante. L'eau prise dans le voisinage de Helgoland avait une densité de 1,0234 à + 15°; 1000 parties de cette eau contenaient :

Chlorure de sodium	23,58
Chlorure de potassium	1,01
Chlorure de magnésium	2,77
Sulfate de magnésie	1,99
Sulfate de chaux	1,11
	30,36

(M. BACKS.)

De plus, on a signalé dans cette eau la présence d'une petite quantité de silice, de brôme et de matières organiques. (MM. Muller et Duménil).

Manche. — L'eau de cette mer contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	27,05948
Chlorure de potassium.	0,76552
Chlorure de magnésium	3,66658
Sulfate de magnésie	2,29578
Sulfate de chaux.	1,40662
Carbonate de chaux	0,03301
Bromure de magnésium.	0,02929
	35,25628

(M. Schweitzer.)

Océan Atlantique. — Il résulte d'un grand nombre d'expériences faites sur des échantillons d'eau pris à des latitudes très diverses que la densité moyenne de l'eau de l'Atlantique est égale à 1,0286, et que 1000 parties de cette eau laissent un résidu salin représenté par 36,3 (Gay-Lussac). La composition de ce résidu est la suivante :

Chlorure de sodium.	25,18
Chlorure de magnésium.	2,94
Sulfate de magnésie	1,75
Sulfate de soude.	0,27
Sulfate de chaux.	1,00
	31,14

(J. Murray.)

Des expériences récentes ont appris que la proportion de l'acide sulfurique contenu dans l'eau de l'océan Atlantique varie entre 0,002289 et 0,002436 ; la chaux, entre 0,00595 et 0,00598 ; la magnésie, entre 0,002116 et 0,002209 ; la proportion du chlore ne varie, comme celle de la chaux, que dans les cent-millièmes. (M. Forchhammer.)

Méditerranée. — Plusieurs expériences faites sur de l'eau puisée à 4 kilomètres du port de Cette ont donné pour la densité de cette eau le nombre 1,0258 à + 21°. Cette densité correspond à 3°,5 de l'aréomètre de Baumé. 1000 parties de l'eau de la Méditerranée contiennent :

Chlorure de sodium	29,424
Chlorure de potassium	0,505
Chlorure de magnésium	3,219
Sulfate de magnésie.	2,477
Sulfate de chaux.	1,357
Carbonate de chaux	0,114
Bromure de sodium	0,556
Peroxyde de fer	0,003
	37,655

(M. Usiglio.)

Les documents analytiques relatifs à l'eau de la Méditerranée ont beaucoup d'importance, à cause des grandes exploitations industrielles dont elle est l'objet dans le midi de la France. Nous reviendrons sur ce sujet à l'article *Chlorure de sodium.*

L'eau de la Méditerranée contient un peu plus de chaux que l'eau de l'océan Atlantique (0,00640 à 0,00676). A mesure qu'on se rapproche de la mer Noire, elle contient de moins en moins de magnésie; ainsi la proportion de magnésie est, à Gibraltar, 0,002133; à Malte, 0,002074; à Corfou, 0,001826.

Mer Noire, mer d'Azow, mer Caspienne. — Nous donnons dans le tableau suivant la densité et la composition (sur 1000 parties) des eaux de ces trois mers :

	MER NOIRE (densité = 1,01365).	MER D'AZOW (densité = 1,00970).	MER CASPIENNE (densité = 1,00539).
Chlorure de sodium . . .	14,0195	9,6583	3,6731
Chlorure de potassium . .	0,1892	0,1279	0,0761
Chlorure de magnésium .	1,3045	0,8870	0,6324
Sulfate de magnésie. . . .	1,4700	0,7642	1,2389
Sulfate de chaux	0,1047	0,2879	0,4903
Bicarbonate de magnésie .	0,2086	0,1286	0,0129
Bicarbonate de chaux. . .	0,3646	0,0221	0,1705
Bromure de magnésium .	0,0052	0,0035	trace.
	17,6663	11,8795	6,2942

(M. GOBEL.)

On voit que la *salure* de ces trois mers est beaucoup moins considérable que celle des mers précédemment citées. Une autre analyse de l'eau de la mer Caspienne avait donné un nombre encore plus faible pour le poids des sels contenus dans cette eau; mais l'échantillon analysé avait été puisé non loin de l'embouchure du Volga et devait contenir de l'eau douce. (M. H. Rose.)

Mer Morte. — Les eaux de la mer Morte sont d'une limpidité remarquable; mais elles sont tellement chargées de sels qu'aucun animal ne peut y vivre. Elles renferment beaucoup de sels de magnésie, ce qui leur donne une amertume insupportable.

La composition de l'eau de la mer Morte varie avec les saisons; nous donnons ci-dessous les résultats d'une analyse faite sur un échantillon puisé, après la saison des pluies, au mois d'avril 1850, à deux lieues environ de l'embouchure du Jourdain. La densité de cette eau était égale à 1,09916 : elle contenait sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	110,03
Chlorure de potassium.	1,66
Chlorure de magnésium	16,96
Chlorure de calcium	6,80
Sulfates de soude, de magnésie et de chaux anhydres	2,33
Carbonates terreux.	9,53
Silice et matière organique.	2,00
Bromure, azotate, oxyde de fer	traces.
	149,31

(MM. Boutron et O. Henry.)

Des échantillons de la même eau ont donné à l'analyse des nombres beaucoup plus considérables pour le poids du résidu salin laissé par l'évaporation. Ainsi Klaproth trouva, pour 1000 parties, un résidu de 426 parties, et Gay-Lussac obtint 262,4. Ces résultats s'expliquent facilement en remarquant que la salure de la mer Morte doit nécessairement diminuer après la saison des pluies pendant laquelle elle reçoit une grande quantité d'eau douce du Jourdain et de plusieurs autres cours d'eau.

Les terres situées à l'ouest de la mer Morte renferment environ 16 pour 100 de matières solubles, parmi lesquelles du bromure de magnésium en grande quantité. (M. Marchand.)

Eau des lacs salés du plateau de l'Araxe. — Ces eaux contiennent plus de 6 pour 100 d'un mélange de sulfate de soude, de carbonate de soude, du chlorure de sodium en proportions variables, et de plus des traces de différents sels. Un de ces lacs, dont l'eau est colorée en rouge, a donné à l'analyse les résultats suivants (pour 100 parties de résidu évaporé à sec):

Sulfate de soude.	18,18
Carbonate de soude	12,08
Chlorure de sodium.	69,73
Traces de magnésie et de manganèse.	

Les bords du lac sont revêtus d'une croûte saline qui présente la composition suivante :

Sulfate de soude.	77,44
Carbonate de soude	18,42
Chlorure de sodium	1,92
Eau.	1,18
Traces de magnésie et de manganèse.	

On trouve dans le voisinage de ce lac plusieurs étangs dont l'eau jaunâtre contient 34,70 pour 100 du mélange suivant :

Sulfate de soude.	15,55
Carbonate de soude	68,90
Chlorure de sodium	15,50

(M. ABICH.)

Eau du lac de Van. — Cette eau contient un peu plus de 2 pour 100 d'un mélange salin qu'on en retire par l'évaporation spontanée et que l'on vend sous le nom de *natron*. 100 parties de ce mélange renferment :

Chlorure de sodium.	29.120
Sulfate de potasse.	2.845
Sulfate de soude.	17.630
Carbonate de soude.	40.205
Carbonate de magnésie	1.135
Argile.	0,150
Eau.	8,915
	100.000

(M. DE CHANCOURTOIS.)

Eau de la source salée de Ciechocinek (Pologne). — Cette eau, dont on retire du sel, présente la composition suivante (sur 1000 parties) :

Chlorure de sodium.	37.63593
Chlorure de calcium.	3,90510
Chlorure de magnésium.	2.12692
Bromure de magnésium	0.04460
Sulfate de soude.	0,50195
Sulfate de potasse	0.14600
Carbonate de soude	0,41366
Oxyde de fer.	0.01250
Acide crénique, silice, matières organiques.	traces.
	44,78666

(M. STIEREN.)

Eau salée envoyée de la Chine. — Cette eau provient d'un puits foré qui sert à l'extraction du sel ; elle offre ceci de remarquable qu'elle ne contient aucune trace de sulfate. Elle renferme sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	160
Chlorure de calcium.	39
Chlorure de magnésium	13
Chlorhydrate d'ammoniaque	traces.
Matières organiques	traces.
	212

(M. BOUSSINGAULT.)

Eaux minérales proprement dites. — On observe en général une *stabilité* remarquable dans la température et la composition chimique des eaux minérales. Cependant on a constaté une élévation de plusieurs degrés dans la température de plusieurs sources des Cordilières, après un tremblement de terre qui se fit sentir à Vénézuela, en 1812 (M. Boussingault) ; ce qui paraît prouver que les sources des terrains volcaniques doivent leur température élevée aux mêmes causes qui produisent les éruptions volcaniques et les tremblements de terre. De plus, on a constaté des variations notables dans la composition de certaines eaux (l'eau de Balaruc, par exemple) et surtout dans la proportion des gaz qu'elles tiennent en dissolution.

Les sources minérales d'une même région géographique se ressemblent généralement par leur composition : ainsi les eaux minérales des Pyrénées sont sulfureuses ; celles du Puy-de-Dôme sont ferrugineuses et chargées d'acide carbonique, etc. Cependant on peut citer un certain nombre de localités dans lesquelles des sources voisines diffèrent complétement dans leurs propriétés : ainsi, parmi les nombreuses sources minérales de Bagnères-de-Bigorre, il n'y en a qu'une qui soit sulfureuse ; à Luxeuil, on trouve une eau thermale presque pure à côté de sources ferrugineuses chargées d'acide carbonique.

On peut expliquer ces phénomènes en remarquant que les eaux minérales d'une même région sortent souvent de terrains très différents. On a même établi une classification des eaux minérales fondée sur la nature des terrains qui leur donnent naissance. Les eaux minérales seraient ainsi réparties en cinq groupes :

1° *Eaux minérales des terrains primitifs.* — Ces eaux, ordinairement thermales, contiennent de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique, de la silice, des sulfures alcalins, des sels de soude et surtout du carbonate ; peu de sels de chaux et de fer. (Eaux des Pyrénées, eau de Cransac, de Chaudes-Aigues, etc.)

2° *Eaux minérales des terrains de sédiment inférieurs.* — La composition de ces eaux se rapproche de celle des précédentes ; mais leur température est moins élevée ; elles contiennent beaucoup de sels de soude ; le carbonate de soude y est rare, de même que la silice ; elles renferment presque toujours du sulfate de chaux. (Eaux de Plombières, de Luxeuil, de Bagnères-de-Bigorre, etc.)

3° *Eaux minérales des terrains de sédiment supérieurs.* — Ces eaux sont froides ; elles ne renferment que peu ou point d'acide carbonique ; les sels qui dominent dans ces eaux sont les sulfates de chaux, de magnésie, de fer, les carbonates de chaux et de fer. (Eaux de Forges, d'Enghien, d'Epsom, etc.)

4° *Eaux minérales des terrains de transition.* — On trouve réunies dans ces eaux les matières que contiennent les eaux des trois groupes précé-

dents, c'est-à-dire les acides carbonique et sulfhydrique et les différents sels que nous avons cités. (Eaux de Bath, de Spa, de Bourbon-l'Archambault, de Vichy, etc.)

5° *Eaux minérales des terrains de trachytes anciens et des terrains volcaniques modernes.* — La composition de ces eaux se rapproche beaucoup de celle des eaux des terrains primitifs. [Eaux du Mont-Dore, de Saint-Allyre (terrains trachytiques); eaux de l'Islande, de Java, etc. (terrains volcaniques modernes).] (ALEX. BRONGNIART.)

La question de la formation des eaux minérales est encore très obscure ; on sait cependant qu'en outre de l'action dissolvante que l'eau exerce sur certains minéraux, comme le sel gemme, le gypse, etc., elle peut décomposer lentement les roches granitiques en dissolvant de la silice et de la potasse; elle peut se charger de sulfate de fer en traversant des terrains pyriteux et perméables à l'air; l'eau qui contient du bicarbonate de soude en dissolution et qui se trouve en contact avec du sulfate de chaux dépose du carbonate de chaux et retient du sulfate de soude, etc.

Les eaux minérales forment souvent d'immenses dépôts de carbonate de chaux, de peroxyde de fer hydraté, de silice, etc. C'est à cette cause que l'on doit rapporter les formations calcaires sur lesquelles sont bâties les villes de Carlsbad et de Vichy; mais les sources qui ont produit des dépôts aussi puissants paraissent avoir été plus abondantes qu'elles ne le sont aujourd'hui. Les dépôts qui se forment le plus fréquemment sont dus à des eaux qui tiennent en dissolution des carbonates de chaux et de fer à la faveur d'un excès d'acide carbonique ; ce gaz se dégage au contact de l'air et les sels insolubles se déposent. L'exemple le plus célèbre qu'on puisse citer dans ce genre est la fontaine de Saint-Allyre, à Clermont, dont les eaux ont formé un pont sur une petite rivière, et même une partie du sol sur lequel repose la ville.

On s'accorde assez généralement à rattacher les eaux minérales à quatre types principaux, qu'on a établis au point de vue de leur composition chimique; on distingue les eaux minérales en *eaux gazeuses*, *eaux salines*, *eaux ferrugineuses*, *eaux sulfureuses*. Mais cette classification n'est pas rigoureuse ; ainsi il arrive souvent qu'une eau saline est en même temps gazeuse.

Nous allons donner les caractères distinctifs des principales espèces d'eaux minérales, en prenant pour guide l'article que M. Chevreul a publié dans le *Dictionnaire des sciences naturelles*.

I. Eaux gazeuses. — On désigne sous ce nom des eaux qui contiennent de l'acide carbonique en dissolution ; quand elles arrivent au contact de l'air, une grande partie du gaz dissous se dégage en formant des bulles nombreuses. Ces eaux possèdent une saveur aigrelette ; elles rougissent

le tournesol. Elles renferment différents sels en proportions assez faibles.

Les eaux gazeuses sont thermales (eaux de Clermont-Ferrand, de la Bourboule, de Wiesbaden) ou froides (eaux de Bristol, de Seltz, de Saint-Alban, de Saint-Galmier).

Eau de la Bourboule. — Cette eau est thermale (52°); elle contient sur 1000 parties :

Acide carbonique libre	1,2370
Chlorure de sodium	2,7914
Chlorure de magnésium	0,0328
Chlorure de calcium	0,0179
Bicarbonate de soude	1,3562
Sulfate de soude	1,7766
Silice	0,1121
Alumine	0,0278
Bicarbonate de fer, matière animale, sulfure de sodium	traces.
	6,1148

(M. Lecoq.)

Eau de Saint-Galmier. — 1000 parties de cette eau contiennent :

Bicarbonate de chaux	1,020
Bicarbonate de magnésie	0,420
Bicarbonate de potasse	0,560
Bicarbonate de soude	0,020
Bicarbonate de strontiane	traces.
Sulfate de soude } Sulfate de chaux }	0,200
Chlorures de sodium, de magnésium, de calcium	0,480
Nitrate alcalin	0,055
Silicate d'alumine	0,134
Fer et matière organique	trace légère.
	2,889

(M. O. Henry.)

Eau de Seltz. — 1000 parties de cette eau contiennent :

Acide carbonique	2,740
Bicarbonate de soude	0,999
Bicarbonate de chaux	0,551
Bicarbonate de magnésie	0,209
Bicarbonate de strontiane	traces.
Bicarbonate de fer	0,030
Chlorure de sodium	2,040
Chlorure de potassium	0,001
Bromure alcalin	traces.
Sulfate de soude anhydre	1,150
Phosphate de soude	0,040
Silice et alumine	0,050
Matières organiques, crénates de chaux et de soude	traces.
	7,810

(M. O. Henry.)

II. Eaux salines. — On comprend sous ce nom des eaux qui contiennent une forte proportion de différents sels, auxquels elles doivent des propriétés médicinales variables suivant la nature de ces sels. Un grand nombre d'eaux salines sont en même temps gazeuses (eaux de Bourbon-l'Archambault, de Vichy). Les eaux salines ordinaires ou les eaux salines gazeuses peuvent être thermales [eaux de Bourbonne, de Plombières, de Balaruc ; eau de Carlsbad (gazeuse)] ou froides [eau d'Epsom (gazeuse), eau de Forges].

Eau de Balaruc. — Cette eau est thermale (50°) et non gazeuse ; elle contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	6,802
Chlorure de magnésium	1,074
Sulfate de chaux	0,803
Sulfate de potasse	0,053
Carbonate de chaux	0,270
Carbonate de magnésie	0,030
Silicate de soude	0,013
Bromure de sodium	0,003
Bromure de magnésium	0,032
Oxyde de fer	traces.
	9,080

(MM. Marcel de Serres et Figuier.)

Eau de Plombières. — Cette eau est thermale (15 à 64°) et non gazeuse. L'eau de la source du Crucifix contient sur 1000 parties :

Bicarbonate de chaux	0,018
Bicarbonate de soude	0,188
Bicarbonate de fer	0,007
Sulfate de soude	0,016
Chlorure de sodium	0,015
Silice	0,056
Alumine et phosphates	0,008
Matière organique	0,029
	0,337

(M. O. Henry.)

On voit que cette eau, de même que l'eau de Forges, ne renferme qu'une faible quantité de matières solides.

Eaux de Bagnères-de-Bigorre. — On trouve à Bagnères-de-Bigorre une trentaine de sources dont la température varie de 23 à 48°. Les eaux de ces sources sont limpides; elles possèdent une saveur légèrement astringente; quelques unes exhalent l'odeur de l'acide sulfhydrique et contiennent seulement des traces de ce gaz; les autres peuvent être considérées comme des eaux salines et ferrugineuses. Voici l'analyse (sur 1000 parties) de l'eau de la source de la Reine :

Chlorure de sodium	0,062
Chlorure de magnésium	0,130
Sulfate de chaux	1,680
Sulfates de magnésie et de soude	0,396
Carbonate de chaux	0,266
Carbonate de magnésie	0,044
Carbonate de fer	0,080
Matière grasse résineuse	0,006
Matière extractive végétale	0,006
Silice	0,036
Perte	0,053
	2,759

(MM. Ganderax et Rosière.)

Eaux thermales de Bourbonne-les-Bains. — La température de ces eaux varie de 50 à 59°. Un litre de l'eau d'une des sources de Bourbonne contient :

Chlorure de sodium	6,005
Chlorure de potassium	0,050
Chlorure de calcium	0,740
Sulfate de chaux	0,783
Carbonate de chaux	0,287
Matière organique et perte	0,135
	8,000

(MM. Bastien et Chevallier.)

Eau de Vichy. — On peut citer cette eau comme exemple d'une eau saline gazeuse et thermale (19 à 45°). L'eau de Vichy contient sur 1000 parties :

Acide carbonique	2,268
Carbonate de soude	3,813
Sulfate de soude.	0,279
Chlorure de sodium.	0,558
Carbonate de chaux	0,285
Carbonate de magnésie.	0,045
Silice	0,045
Peroxyde de fer.	0,006
	7,299

(MM. BERTHIER et PUVIS.)

On trouve à Vichy sept sources minérales dont la composition est donnée dans le tableau suivant, qui contient seulement les résultats de l'expérience, et non l'indication, toujours hypothétique, des combinaisons que les éléments trouvés par l'analyse peuvent former entre eux.

EAU = 1 litre.	SOURCE des Célestins.	SOURCE de l'Hôpital.	SOURCE des Acacias.	SOURCE Brosson.	ENCLOS des Célestins.	SOURCE de la Grande-Grille	PETIT-PUITS.
Acide carbonique . .	4,654	3,797	4,361	4,602	5,354	3,925	4,188
Acide sulfurique. . .	0,164	0,164	0,164	0,177	0,177	0,164	0,164
Acide phosphorique .	0,050	0,025	0,038	0,076	0,044	0,075	0,038
Acide chlorhydrique.	0,334	0,324	0,324	0,344	0,334	0,334	0,334
Silice	0,060	0,050	0,050	0,055	0,065	0,070	0,070
Protoxyde de fer. . .	traces	traces	traces	traces	0,010	traces	traces
Chaux.	0,183	0,225	0,215	0,242	0,279	0,171	0,168
Magnésie	0,105	0,064	0,088	0,068	0,076	0,087	0,108
Potasse	0,163	0,228	0,146	0,151	0,273	0,182	0,192
Soude.	2,560	2,500	2,501	2,500	2,486	2,488	2,536
	8,273	7,377	7,887	8,215	9,098	7,496	7,798

Toutes ces eaux contiennent de plus des matières organiques et des traces d'arsenic; on n'y a trouvé ni strontiane, ni iode, ni alumine. (M. Bouquet.)

L'eau de Vichy renferme deux matières organiques dont l'une est en dissolution et l'autre paraît être simplement en suspension. Cette dernière se dépose sous forme d'une masse brune visqueuse; elle contient de l'azote. Les alcalis la dissolvent partiellement en prenant une coloration jaune. L'autre matière, qui est verte, paraît être en dissolution

dans l'eau de Vichy à la faveur des carbonates alcalins qu'elle contient; les acides la précipitent de sa dissolution sous forme de flocons d'un bleu verdâtre qui se dissolvent dans les carbonates alcalins. La dissolution de cette matière organique se coagule par l'action de l'alcool, du tannin, ou par l'action de la chaleur, à la manière de l'albumine. Cette matière se transforme aisément en acide acétique quand on la soumet à l'action d'une chaleur ménagée. (VAUQUELIN.)

Eau de Seidschutz. — Cette eau est saline, gazeuse et non thermale. Elle contient sur 1000 parties :

Sulfate de potasse	0,5334
Sulfate de soude	6,4940
Sulfate de chaux	1,3122
Sulfate de magnésie	10,9592
Azotate de magnésie	3,2778
Crénate de magnésie	0,1389
Carbonate de magnésie	0,6492
Chlorure de magnésium	0,2825
Silice	0,0047
Brôme, iode, fluor, ammoniaque et oxydes métalliques	traces.
	23,6519

(BERZELIUS.)

Eau de Friedrichshall. — Cette eau est très chargée de sels; on en retire du sel marin par évaporation. Elle présente quelque analogie avec les eaux de Sedlitz, de Pullna et de Seidschutz; mais elle contient beaucoup plus de sulfate de soude et presque autant de sels de magnésie que ces trois eaux. Elle renferme sur 1000 parties :

Sulfate de soude	anhydres	7,300
Sulfate de magnésie	anhydres	4,110
Sulfate de chaux	anhydres	0,100
Chlorure de sodium		7,800
Chlorure de magnésium		4,140
Chlorure de potassium		0,010
Bromure et iodure de sodium		0,020
Carbonate de chaux		0,260
Carbonate de magnésie		0,720
Silicate et carbonate alcalins, sels d'alumine		0,550
Fer, manganèse, lithine		traces sensibles.
Matière organique azotée		0,040
		25,050

(M. O. HENRY.)

Sources volcaniques acides. — Les sources qui prennent naissance dans les montagnes volcaniques sont souvent thermales ; elles contiennent quelquefois des acides libres en quantités très notables : ces acides sont ordinairement les acides sulfurique et chlorhydrique.

Voici la composition (sur 1000 parties) d'une eau thermale acide du Paramo de Ruiz (Nouvelle-Grenade) :

Chlorure de sodium	0,91
Sulfate de chaux	0,34
Sulfate de magnésie	0,94
Sulfate d'alumine	1,66
Sulfate de peroxyde de fer	1,02
Silice	0,18
Acide sulfurique	2,55
Acide chlorhydrique	0,33
	5,93

On pourrait employer cette eau, sans concentration préalable, pour préparer du sulfate de quinine au moyen des quinquinas qui croissent dans les forêts voisines de la source. (M. Lewy.)

L'eau du Rio-Vinagre, rivière qui prend sa source au volcan de Puracé, a donné à l'analyse les résultats suivants (sur 1000 parties) :

Chlorure de sodium	0,22
Sulfate de chaux	0,31
Sulfate d'alumine	1,31
Silice	0,23
Acide chlorhydrique	0,81
	2,88

(M. Boussingault.)

Sources jaillissantes de l'Islande. — On trouve dans la vallée de Reikum plusieurs sources intermittentes et thermales dont la plus célèbre est le Grand-Geyser, qui forme un jet de 30 à 40 mètres de hauteur sur un diamètre de 5 mètres environ. La température de l'eau d'émission atteint quelquefois 127° ; elle retombe dans un bassin dont la température se maintient moyennement à 85° (M. Descloizeaux). L'eau du Geyser contient de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique : un litre de cette eau, refroidie jusqu'à 40°, contenait 2^{cc},448 d'acide sulfhydrique. Cette eau, de même que les eaux des sources voisines, possède une réaction alcaline ; elle tient en dissolution une forte proportion de silice qu'elle abandonne sous forme de concrétions d'une blancheur éclatante qui forment autour de chaque source une sorte de bassin ou de cratère. La présence de la silice et des carbonates alcalins dans ces eaux a été attri-

buée à la décomposition des roches trachytiques par l'eau, sous l'influence d'une température et d'une pression élevées ; l'eau bouillante décompose, en effet, la mésotype préalablement soumise à la calcination, en dissolvant une partie de la silice et des alcalis qu'elle contient (M. Damour). Cependant, on peut remarquer que la présence de la silice et de l'acide sulfhydrique dans l'eau du Geyser pourraient s'expliquer par l'action de l'eau sur le sulfure de silicium ; on sait, en effet, que ce corps produit dans ce cas de l'acide sulfhydrique et de la silice entièrement soluble dans l'eau.

III. Eaux ferrugineuses. — Les eaux de cette espèce ont une saveur styptique qui rappelle celle de l'encre. Elles forment au bout de quelque temps un précipité bleu dans la dissolution de cyanoferrure de potassium, et un précipité noir dans la décoction de noix de galle. Une eau ferrugineuse abandonnée au contact de l'air laisse déposer des flocons de peroxyde de fer hydraté.

Le fer existe le plus souvent dans ces eaux à l'état de carbonate de protoxyde ; ce sel est maintenu en dissolution par un excès d'acide carbonique (eaux de Bath, de Bussang, de Pyrmont, de Spa). D'autres fois l'oxyde de fer est combiné avec les acides crénique et apocrénique [eaux d'Aix-la-Chapelle, de Porla (Suède)]. Enfin, certaines eaux ferrugineuses contiennent du sulfate de protoxyde de fer (eaux de Cransac, de Passy).

Il est rare que les sources ferrugineuses soient en même temps thermales.

Les dépôts ocreux formés par les eaux ferrugineuses contiennent souvent de l'arsenic, du cuivre, du plomb, de l'antimoine et de l'étain. Les eaux d'Alexis, dans le Harz, laissent déposer une ocre qui est tellement arsenicale, qu'on peut constater la présence de l'arsenic dans un gramme de ce dépôt au moyen de l'appareil de Marsh. 100 parties de cette ocre contiennent :

Eau et matière organique	23,93
Sable quarzeux	6,71
Silice soluble	6,91
Sesqui-oxyde de fer	53,88
Sesqui-oxyde de manganèse	1,68
Protoxyde de fer.	6,95
Chaux.	0,40
Magnésie	0,12
Arsenic	1,36
Cuivre.	0,025
Étain	0,001

(M. Rammelsberg.)

Des expériences récentes démontrent que l'arsenic existe dans ces

dépôts à l'état d'arséniate basique de peroxyde de fer. Quant au manganèse, il s'y trouve primitivement à l'état de carbonate de protoxyde ; par l'action de l'air, ce carbonate se transforme en sesqui-oxyde de manganèse. (M. Fresenius ; M. Will.)

Eau de Porla (*Suède*). — Berzelius a reconnu dans cette eau ferrugineuse la présence de l'ammoniaque et de deux acides organiques particuliers contenant de l'azote, l'acide crénique (de *κρήνη, source*) et l'acide apocrénique. Voici les résultats de son analyse (sur 1000 parties) :

Chlorure de potassium	0,3398
Chlorure de sodium.	0,7937
Soude (crénate).	0,6413
Ammoniaque (crénates et carbonates).	0,8608
Bicarbonate de chaux.	9,0578
Bicarbonate de magnésie	1,9103
Bicarbonate de protoxyde de manganèse	0,0307
Bicarbonate de protoxyde de fer. . . .	6,6109
Phosphate d'alumine	0,0110
Silice.	3,8960
Acides crénique et apocrénique	5,2515
	29,4048

L'acide crénique est solide, transparent, d'un jaune pâle ; il est incristallisable ; il a une saveur astringente, non acide. Il brunit rapidement à l'air en se transformant en acide apocrénique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions.

L'acide crénique peut être représenté par la formule $C^{14}H^{16}AzO^{12}$ (M. Hermann) ; ou par la formule $C^{24}H^{12}O^{16}$; la présence de l'azote, dans les résultats de Berzelius et de M. Hermann, doit être attribuée à l'ammoniaque que l'acide crénique retient avec beaucoup d'énergie. (M. Mulder).

Les crénates alcalins neutres ou acides sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et incristallisables. Les crénates brunissent à l'air en se changeant en apocrénates.

Le crénate de plomb est jaunâtre ; le crénate de deutoxyde de cuivre est un sel blanc verdâtre insoluble dans l'eau ; le crénate de protoxyde de fer est gris rougeâtre et insoluble dans l'eau ; le crénate d'argent est également insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'ammoniaque à laquelle il communique peu à peu une teinte pourprée.

On retire l'acide crénique des dépôts ocreux qu'abandonnent les eaux ferrugineuses. On commence par faire bouillir ces dépôts avec de la potasse caustique pendant une demi-heure ; la dissolution de crénate et d'apocrénate de potasse, ainsi obtenue, est filtrée, puis saturée par l'acide acétique ; on ajoute ensuite de l'acétate de cuivre, jusqu'à ce qu'il ne se

forme plus de précipité brun foncé. Ce précipité (apocrénate de cuivre) étant séparé par une filtration, on sature la liqueur claire avec du carbonate d'ammoniaque en léger excès et on la précipite par l'acétate de cuivre. Il se forme ainsi un précipité blanc verdâtre (crénate de cuivre) qu'on met en suspension dans une petite quantité d'eau et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique; le sulfure de cuivre étant séparé, la liqueur évaporée dans le vide donne de l'acide crénique, qu'on peut purifier en le transformant en crénate de plomb et en décomposant ce sel par l'acide sulfhydrique.

L'acide apocrénique est solide, incristallisable, brun foncé; il a une saveur fortement astringente; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'eau qui contient de l'acide apocrénique. Il est assez soluble dans l'alcool absolu. Le chlorhydrate d'ammoniaque le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme de flocons brun foncé, peu solubles dans l'eau. (M. Hermann.)

L'acide apocrénique décompose les acétates en se substituant à l'acide acétique. Les apocrénates ont une couleur brun foncé; les apocrénates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres sont insolubles ou très peu solubles.

L'acide apocrénique a pour formule $C^{28}H^{14}Az^{3}O^{6}$ (M. Hermann), ou $C^{48}H^{12}O^{24}$. La présence de l'azote dans la première de ces deux formules s'explique en admettant que l'acide analysé contenait de l'apocrénate d'ammoniaque. (M. Mulder.)

On prépare l'acide apocrénique, comme l'acide crénique, au moyen du précipité d'apocrénate de cuivre dont nous avons parlé plus haut.

Les acides crénique et apocrénique se rencontrent constamment dans la terre végétale. On a obtenu de l'acide apocrénique en traitant par l'acide azotique de l'humine ou de l'acide humique.

Eaux de Cransac. — La plupart des sources ferrugineuses de Cransac contiennent le fer à l'état de sulfate; elles renferment aussi du sulfate de manganèse, mais point de carbonate de manganèse ni de carbonate de fer. Voici l'analyse (sur 1000 parties) de l'eau de la source dite *forte Richard* :

Sulfate de manganèse.	1,55
Sulfate de fer.	1,25
Sulfate de magnésie.	0,99
Sulfate d'alumine.	0,47
Sulfate de chaux	0,75
Silice	0,07
	5,08

(MM. O. Henry et Poumarède.)

Eau de Forges. — Nous donnons ci-dessous la composition (sur 1000 parties) de l'eau de la plus abondante des trois sources de Forges (source Reinette) :

Bicarbonates de chaux et de magnésie.	0,2005
Chlorure de sodium	0,0540
Chlorure de magnésium	0,0300
Sulfate de chaux	0,0100
Sulfates de soude et de magnésie	0,0060
Crénate de potasse	traces.
Crénate de protoxyde de fer	0,0220
Crénate de manganèse	traces.
Sel ammoniacal (carbonate ?)	traces.
Silice et alumine.	0,0380
	0,3605

(M. O. Henry.)

Eau de Spa. — Un litre de cette eau (source le Pouhon) contient 1lit.,134 d'acide carbonique libre et donne un résidu solide ainsi composé :

Sulfate de soude	0,0115
Chlorure de sodium	0,0130
Carbonate de soude.	0,0259
Carbonate de chaux	0,1143
Carbonate de magnésie.	0,0207
Oxyde de fer.	0,0608
Silice.	0,0259
Alumine.	0,0034
Perte.	0,0342
	0,3097

(M. Jones.)

IV. Eaux sulfureuses. — Les eaux de cette espèce précipitent en noir l'acétate de plomb; elles forment sur l'argent des taches noires ou brunes; elles possèdent une odeur sulfureuse.

Ces propriétés caractéristiques sont dues à la présence de l'acide sulfhydrique ou de sulfures solubles, principalement du sulfure de sodium (eaux de Bagnères-de-Luchon, de Baréges), et quelquefois du sulfure de calcium (eau d'Enghien). Dans ce cas, la présence du sulfure de calcium paraît due à la décomposition du sulfate de chaux par certaines matières organiques. (M. O. Henry.)

Les eaux sulfureuses se décomposent quand on les abandonne au contact de l'air ; les sulfures solubles qu'elles contiennent se changent peu à peu en carbonates et en hyposulfites, par l'action de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air. Les eaux qui ne renferment pas d'acide sulfhy-

drique libre exhalent néanmoins l'odeur de cet acide, par suite de la transformation des sulfures solubles en carbonates, qui est accompagnée d'un faible dégagement d'acide sulfhydrique.

Les eaux sulfureuses sortent le plus souvent des terrains primitifs; elles sont presque toujours thermales. Elles tiennent en dissolution une matière azotée particulière, qui a été nommée *barégine* ou *glairine;* cette matière se dépose sous forme de gelée par l'évaporation. On la rencontre surtout dans les eaux sulfureuses des Pyrénées. La glairine est incolore, quelquefois rose ou rouge; elle est inodore; sa saveur est fade; elle est d'une consistance mucilagineuse, mais par la dessiccation elle se transforme en une matière demi-transparente, ayant l'aspect de la corne, et qui redevient mucilagineuse par l'action de l'eau. La glairine est insoluble dans l'alcool et l'éther; elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Les eaux salines, mais surtout les eaux alcalines dissolvent la glairine plus facilement que l'eau pure. Les eaux sulfureuses tiennent de la glairine en dissolution et en suspension; cette matière se dépose dans les bassins et tuyaux de conduite sous forme de masses gélatineuses, douces au toucher, qui se putréfient rapidement au contact de l'air en produisant des algues d'espèces particulières (sulfuraire de M. Fontan, etc.). Une eau qui contient de la glairine est précipitée en blanc par l'acétate de plomb, et en brun par l'azotate d'argent et l'infusion de noix de galle.

Certaines eaux sulfureuses contiennent de l'acide carbonique libre (eaux de Gex, eaux d'Enghien), en quantité assez considérable pour que leurs propriétés soient modifiées. D'autres, celle d'Aumale, par exemple, sont en même temps ferrugineuses.

Eau d'Allevard. — On peut citer cette eau comme exemple d'une eau contenant de l'acide sulfhydrique libre et point de sulfure soluble. Un litre d'eau d'Allevard contient $24^{cc},75$ d'acide sulfhydrique et laisse par l'évaporation un résidu qui présente la composition suivante :

Carbonate de chaux	0,305
Carbonate de magnésie	0,010
Sulfate de soude	0,535
Sulfate de magnésie	0,523
Sulfate de chaux	0,298
Chlorure de sodium	9,503
Chlorure de magnésium	0,061
Silice	0,005
Sulfate d'alumine, chlorure d'aluminium, carbonate de fer, matière bitumineuse.	traces.
Glairine	quantité indéterminée.
	11,240

(M. Dupasquier.)

Eaux de Bagnères-de-Luchon. — On trouve à Bagnères-de-Luchon plusieurs sources qui appartiennent à la classe des eaux sulfureuses thermales. La température de ces sources varie de 28 à 68° ; leurs eaux sont limpides, incolores ou légèrement colorées en jaune verdâtre, surtout quand elles ont subi l'action de l'air : cette coloration paraît due à la formation d'un polysulfure alcalin. (M. Fontan.)

Les eaux de Luchon possèdent une odeur et une saveur sulfureuse ; elles ont une réaction alcaline. Leur densité ne dépasse pas 1,003. Quelques sources donnent des eaux qui deviennent laiteuses par l'exposition à l'air, en perdant presque entièrement leur odeur : telle est l'eau de la source Blanche.

On a beaucoup varié sur la nature du principe sulfureux tenu en dissolution dans les eaux de Luchon ; mais il résulte des travaux que M. Filhol a publiés récemment sur ces eaux qu'elles renferment du monosulfure de sodium et une faible quantité d'acide sulfhydrique dont la présence peut être attribuée à l'action décomposante de la silice sur le monosulfure alcalin. L'expérience prouve, en effet, que la silice ou un silicate alcalin avec excès d'acide décomposent à l'aide de la chaleur le monosulfure de sodium, en dégageant de l'acide sulfhydrique et en formant du silicate de soude. Cette réaction permettrait aussi d'expliquer pourquoi les eaux de Luchon contiennent de la silice à l'état de silicate de soude, tandis que les terrains qu'elles traversent contiennent surtout du feldspath à base de potasse (orthose).

L'eau de Luchon renferme en dissolution une quantité très variable d'un mélange d'oxygène et d'azote, aussi cette eau s'altère même dans des flacons bien bouchés ; mais lorsque tout l'oxygène qu'elle tient en dissolution a décomposé une partie du sulfure alcalin, l'eau peut être conservée sans altération ultérieure, pourvu qu'on la préserve du contact de l'air. Quand on fait bouillir l'eau de Luchon, elle laisse dégager de l'azote mêlé d'une petite quantité d'acide sulfhydrique, mais point d'oxygène ; ce gaz transforme une partie du sulfure de sodium en sulfite de soude. Lorsqu'on ajoute de l'azotate de plomb à l'eau qu'on doit soumettre à l'ébullition, le sulfure de sodium passe à l'état de sulfure de plomb et l'on recueille un mélange d'oxygène et d'azote.

L'eau de Luchon renferme de petites quantités de sels de chaux, de magnésie et de soude. De plus, on a trouvé dans cette eau des traces de fer, d'alumine, de potasse et d'iode. (M. Filhol.)

L'eau de la source de la Grotte contient sur 1000 parties :

Chlorure de sodium	0,0784
Sulfate de soude cristallisé	0,1126
Carbonate de soude anhydre	0,0322
Silice dissoute	0,0762
Matière sulfurée et matière organique grasse	traces.
	0,2994

(BAYEN.)

Eau de Baréges. — Cette eau sulfureuse ne contient que du sulfure de sodium et point d'acide sulfhydrique libre. La température varie de 28 à 42°. Voici l'analyse de l'eau de la Buvette (sur 1000 parties) :

Sulfure de sodium	0,042100
Sulfate de soude	0,050042
Chlorure de sodium	0,040150
Silice	0,067826
Chaux	0,002902
Magnésie	0,000344
Soude caustique	0,005100
	0,208464

(M. LONGCHAMP.)

Eau de Saint-Sauveur ; eau de Cauterets. — La composition de ces eaux se rapproche beaucoup de celle de l'eau de Baréges, comme le prouvent les analyses suivantes (rapportées à 1000 parties d'eau) :

	Eau de Saint-Sauveur.	Eau de Cauterets (la Raillère).
Sulfure de sodium	0,025360	0,019400
Sulfate de soude	0,038680	0,044347
Chlorure de sodium	0,073598	0,049576
Silice	0,050710	0,061097
Chaux	0,001847	0,004487
Magnésie	0,000242	0,000445
Soude caustique	0,005201	0,003396
	0,195638	0,182748

(M. LONGCHAMP.)

Eau de Sylvanès. — Cette eau sulfureuse est en même temps ferrugineuse et gazeuse. Un litre d'eau de Sylvanès contient $0^{lit.},2$ d'acide carbo-

nique et 0^{lit},83 d'acide sulfhydrique, et donne un résidu solide dont voici la composition :

Chlorure de sodium	0,2530
Sulfate de soude	0,0370
Carbonate de soude.	0,0054
Carbonate de magnésie.	0,2300
Carbonate de chaux.	0,1250
Carbonate de fer	0,0405
	0,6909

(MM. Bérard et Coulet.

Eaux minérales artificielles. — Nous empruntons les considérations suivantes à l'intéressante notice que M. Soubeiran a publiée sur la *fabrication des eaux minérales artificielles :*

Une eau minérale doit être employée, autant que possible, à la source même : en effet, il arrive souvent que les propriétés médicinales d'une eau doivent être attribuées en partie à l'influence exercée par le voyage, ou même par le climat de la source ; de plus, certaines eaux naturelles, les eaux sulfureuses, par exemple, s'altèrent si promptement, même dans des bouteilles bouchées avec tous les soins convenables, qu'on ne peut les transporter à une distance considérable sans qu'elles perdent une grande partie de leur efficacité.

Cependant, lorsque l'état des malades ne leur permet pas de voyager, on transporte près d'eux les eaux minérales naturelles, ou bien on cherche à obtenir artificiellement des eaux douées des mêmes propriétés ; mais les eaux naturelles renferment plusieurs matières organiques peu connues, que nous ne pouvons reproduire, et qui ont de l'influence sur leurs effets thérapeutiques ; de plus, lorsque l'analyse d'une eau minérale naturelle a montré qu'elle contient plusieurs bases et plusieurs acides, il reste le plus souvent de l'incertitude sur la manière dont ces acides et ces bases sont groupés pour former des sels. On ne peut donc faire usage d'une eau minérale artificielle qu'autant qu'une expérience longtemps prolongée a prouvé qu'elle produit les mêmes effets que l'eau naturelle dont elle doit tenir lieu.

On emploie souvent des eaux minérales artificielles qui sont des imitations très éloignées de certaines eaux naturelles et qu'on doit cependant leur préférer : ainsi, l'eau de Seltz artificielle est plus légère et plus propre à faciliter la digestion que l'eau naturelle, parce qu'elle est chargée d'une plus grande quantité d'acide carbonique.

Lorsqu'on veut imiter une eau naturelle, on doit chercher autant que possible à se rapprocher de la composition indiquée par une analyse de cette eau faite avec tous les soins convenables. Cependant il faut renon-

cer à reproduire les matières organiques ; de plus, on peut, en se laissant guider par l'expérience, supprimer quelques unes des matières tenues en dissolution dans l'eau, ou les remplacer par d'autres qui exercent à peu près la même action sur l'économie.

On imite les eaux salines simples en dissolvant dans de l'eau pure un mélange des différents sels que contient l'eau naturelle.

On prépare les eaux gazeuses artificielles en chargeant de gaz acide carbonique, sous une pression de plusieurs atmosphères, de l'eau pure ou de l'eau contenant diverses matières en dissolution ou en suspension. On emploie pour cet usage un appareil d'une construction particulière dont nous parlerons à l'article *Acide carbonique*.

Le plus souvent, l'*eau de Seltz* du commerce est une dissolution d'acide carbonique dans de l'eau pure; mais lorsqu'on se propose de préparer une eau qui présente des propriétés analogues à celle de l'eau naturelle, il faut se rapprocher de la composition de cette eau. Le *Codex* donne la formule suivante pour la préparation de l'eau de Seltz :

	gr.
Chlorure de calcium cristallisé	0,50
Chlorure de magnésium	0,40
Carbonate de soude.	2,00
Sel marin.	1,60
Sulfate de soude cristallisé	0,08
Phosphate de soude cristallisé.	0,10
Eau gazeuse à cinq volumes.	1 litre.

Si l'on compare cette formule avec l'analyse de l'eau de Seltz citée précédemment, on voit que l'eau artificielle ne contient pas de fer, pas de silice, etc. ; elle agit cependant à peu près de la même manière.

Lorsqu'une eau gazeuse ne contient que des sels solubles, on dissout les sels dans de l'eau pure que l'on charge ensuite d'acide carbonique, ou bien on met dans chaque bouteille une quantité convenable du mélange de sels et l'on remplit la bouteille avec de l'eau gazeuse ordinaire. On peut employer l'un ou l'autre de ces deux procédés quand on veut introduire dans l'eau des sels insolubles comme les carbonates de chaux, de fer, etc. ; cependant on doit préférer le premier procédé, car les matières restent plus longtemps en contact avec un excès de gaz et se dissolvent plus facilement.

L'eau de Sedlitz artificielle est très employée comme purgatif ; d'après le *Codex*, on la prépare en dissolvant 13 grammes de sulfate de magnésie cristallisé dans 1 litre d'eau qu'on a chargée de 4 litres d'acide carbonique. L'eau artificielle, contenant ainsi un excès d'acide carbonique, est plus agréable et plus facile à digérer que l'eau naturelle.

On prépare aussi des eaux gazeuses légèrement purgatives en dissol-

vant dans de l'eau ordinaire des mélanges d'acide tartrique et de bicarbonate de soude.

Dans la préparation des eaux ferrugineuses, on évite l'altération rapide du carbonate de protoxyde de fer en remplissant, avec de l'eau gazeuse contenant du carbonate de soude, des bouteilles dans lesquelles on a mis préalablement une quantité convenable de sulfate de fer. Cependant, comme les eaux préparées de cette manière se troublent au bout de quelque temps en laissant déposer des flocons de peroxyde de fer, il vaut mieux introduire le fer à l'état de tartrate double de potasse et de peroxyde de fer; ce sel est soluble, et il agit sur l'économie à peu près de la même manière que le crénate et le carbonate de fer.

L'*eau chalybée* est une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans de l'eau privée d'air.

L'*eau ferrée* est de l'eau qui tient en suspension du peroxyde de fer, et qui se prépare en laissant séjourner de l'eau sur des clous rouillés.

Les eaux sulfureuses artificielles s'obtiennent en dissolvant dans de l'eau ordinaire, ou dans de l'eau chargée de différents sels, du sulfure de sodium ou du gaz acide sulfhydrique; souvent même on dissout du sulfure de sodium dans une eau saturée d'acide sulfhydrique.

Usages de l'eau.

Les usages de l'eau sont nombreux et variés.

Tout le monde sait que l'eau est un des éléments nécessaires à la vie des animaux et des végétaux. Nous avons vu quelles sont les qualités que doivent réunir les eaux dont on fait usage pour la boisson.

La plupart des eaux minérales sont employées en médecine comme remèdes internes ou externes.

Les eaux dont l'agriculture fait usage appartiennent d'ordinaire à la classe des eaux potables; elles sont le véhicule des diverses matières qu'on trouve dans les cendres des végétaux et qui paraissent nécessaires à leur développement. L'emploi des eaux séléniteuses ou des eaux calcaires dans les irrigations présente souvent des inconvénients graves, car les racines des plantes se recouvrent d'incrustations qui les rendent moins perméables aux sucs qui doivent servir à leur alimentation. Les eaux stagnantes, de quelque nature qu'elles soient, sont nuisibles à l'agriculture, et, de plus, à l'hygiène; on sait, en effet, que les contrées marécageuses sont généralement malsaines. Certains sols très humides seraient tout à fait impropres à la culture, si l'on n'y creusait des canaux destinés à recueillir et à faire écouler les eaux dont ils sont imprégnés. (Voy. l'article *Drainage*, dans les notions de chimie agricole, à la fin de cet ouvrage.)

Des expériences comparatives faites récemment sur des eaux employées

à l'irrigation des prairies dans les Vosges ont prouvé que l'*action fertilisante* de ces eaux est proportionnelle à la quantité d'azote contenue dans les matières organiques qu'elles renferment. (MM. Chevandier et Salvétat.)

Certaines eaux naturelles, les eaux des mers, des sources salées, les eaux des *lagoni*, etc., constituent la matière première d'importantes exploitations. La plupart des eaux naturelles sont employées dans l'industrie pour produire des effets mécaniques, physiques ou chimiques; pour le plus grand nombre de ces applications, on recherche des eaux aussi pures que possible.

EAU OXYGÉNÉE. HO^2.

H.	12,50.	5,88.	2 vol.
O^2	200,00.	94,12.	2 vol.
	212,50	100,00	

Historique.

La découverte de l'eau oxygénée, ou bi-oxyde d'hydrogène, qui est due à M. Thenard, remonte à l'année 1818.

Les difficultés nombreuses que présentait cette découverte, et l'intérêt des questions qu'elle a soulevées, la font considérer comme une des plus importantes de la chimie. Elle a ouvert, on peut le dire, une voie nouvelle à la science, en démontrant qu'il existe des corps qui peuvent produire des réactions chimiques par leur seule présence sans rien céder ni rien prendre aux substances dont ils déterminent la décomposition.

Propriétés.

L'eau oxygénée est un corps liquide, incolore, sans odeur; placée sur la langue, elle fait éprouver des picotements et cause une sensation particulière, désagréable, qui rappelle la saveur de certains sels métalliques. Elle attaque l'épiderme très promptement et le blanchit; elle décolore la teinture de tournesol et celle de curcuma.

La tension de sa vapeur est beaucoup plus faible que celle de la vapeur d'eau : aussi peut-on la concentrer assez facilement dans le vide sec.

Exposée à un froid de — 30°, l'eau oxygénée ne se solidifie pas.

Sa densité a été trouvée égale à 1,452; elle est donc plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'on verse de l'eau oxygénée dans de l'eau ordinaire, elle tombe immédiatement au fond de ce liquide, où elle se dissout ensuite en toutes proportions.

Exposée à l'action de la chaleur, elle donne naissance à de l'eau et à de l'oxygène. Cette décomposition est d'autant plus facile que l'eau oxygénée est plus concentrée ; il suffit d'une température de 20° pour décomposer l'eau oxygénée pure ; mais si on l'étend d'eau de manière que la liqueur ne contienne que sept ou huit fois son volume d'oxygène, elle ne commence à dégager de l'oxygène qu'au-dessus de 50°.

L'eau oxygénée se décompose même spontanément lorsqu'elle est pure et très concentrée en dégageant de l'oxygène. On la préserve de cette décomposition en l'entourant de glace.

La pile décompose l'eau oxygénée comme l'eau ordinaire ; mais elle en sépare deux fois plus d'oxygène.

L'eau oxygénée, mise en contact avec les différents corps, présente une série de phénomènes intéressants qui ont été, de la part de M. Thenard, l'objet d'une étude particulière.

Un certain nombre de corps peuvent décomposer l'eau oxygénée par leur présence seule, en n'éprouvant eux-mêmes aucune altération. Leur action est d'autant plus énergique qu'ils sont plus divisés. Nous citerons principalement l'argent, le platine, l'or, le charbon, le bi-oxyde de manganèse, le plomb, le bismuth, les hydrates alcalins, etc.

Il existe une substance animale qui peut décomposer aussi l'eau oxygénée par sa présence seule, c'est la fibrine. Dans ce cas, la fibrine n'éprouve aucune altération, et l'eau oxygénée se transforme en eau et en oxygène.

Certains corps peuvent décomposer l'eau oxygénée avec explosion : tels sont l'oxyde d'argent, l'acide plombique, le bi-oxyde de manganèse, le platine, l'osmium et l'argent. Pour que cette expérience réussisse, il faut que les corps précédents soient en poudre sèche et très divisés, et que l'eau oxygénée tombe sur eux goutte à goutte.

L'eau oxygénée, se décomposant avec facilité, dans un grand nombre de circonstances, en eau et en oxygène, doit être considérée comme un oxydant énergique ; aussi plusieurs oxydes, mis en contact avec l'eau oxygénée, peuvent-ils lui enlever la moitié de son oxygène en passant eux-mêmes à un degré supérieur d'oxydation.

M. Thenard a produit au moyen de l'eau oxygénée un certain nombre d'oxydes nouveaux, qui sont : le bi-oxyde de strontium, le bi-oxyde de calcium, le deutoxyde de zinc, le peroxyde de cuivre, le peroxyde de nickel.

Plusieurs corps simples, tels que l'arsenic, le sélénium, le molybdène, le tungstène, le potassium, le sodium, s'oxydent rapidement sous l'influence de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée agit sur plusieurs composés binaires : c'est ainsi qu'elle transforme en sulfates un certain nombre de sulfures, tels que les sulfures de cuivre, d'antimoine, de plomb.

Il peut arriver enfin que plusieurs oxydes mis en contact avec l'eau oxygénée la décomposent, en perdant eux-mêmes leur oxygène en tout ou en partie. Tels sont les oxydes d'argent, de mercure, le minium, l'acide plombique, les oxydes d'or et de platine. Ces décompositions paraissent dues uniquement à l'élévation de température qui a lieu au moment du contact de ces oxydes avec l'eau oxygénée.

Si les métaux et les oxydes tendent en général à dégager l'oxygène de l'eau oxygénée, les acides lui donnent, au contraire, de la fixité. On se fonde sur cette dernière propriété pour conserver l'eau oxygénée et l'évaporer sans qu'elle éprouve de décomposition ; il suffit d'ajouter une trace d'acide sulfurique à la liqueur qu'on doit concentrer dans le vide.

Les acides qui sont décomposés par les corps oxydants sont immédiatement détruits par l'eau oxygénée : tels sont les acides iodhydrique, sulfhydrique, sulfureux.

On voit donc que, dans la plupart des cas, l'eau oxygénée se comporte comme une véritable combinaison d'eau et d'oxygène ; c'est cette propriété qui lui a fait donner son nom.

Analyse.

M. Thenard analysa l'eau oxygénée en introduisant une quantité connue de ce corps dans un tube gradué, l'étendant d'eau et déterminant la quantité d'oxygène qu'il dégage, soit sous l'influence de la chaleur, soit par l'action du peroxyde de manganèse ; il reconnut dans plusieurs expériences que l'eau oxygénée contient deux fois plus d'oxygène que l'eau ordinaire, et qu'elle doit être représentée, par conséquent, par la formule HO^2. D'après cette composition, 100 parties d'eau oxygénée fournissent en se décomposant 52,95 d'eau et 47,05 d'oxygène. Cette forte proportion d'oxygène explique la vive effervescence qu'on observe quand on met l'eau oxygénée, même très étendue, avec des corps qui en opèrent la décomposition.

L'eau oxygénée est le corps le plus riche en oxygène que l'on connaisse ; sa composition centésimale est la suivante :

Oxygène	94,12
Hydrogène	5,88
	100,00

Préparation.

L'eau oxygénée se produit quand on traite par certains acides quelques peroxydes; tels que le peroxyde de potassium, le bi-oxyde de baryum, etc.

On prépare l'eau oxygénée en dissolvant le bi-oxyde de baryum dans l'acide chlorhydrique : il se produit du chlorure de baryum et de l'eau oxygénée :



$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Cette préparation exige des précautions nombreuses que nous indiquerons sommairement.

On commence par produire le bi-oxyde de baryum en faisant arriver un courant d'oxygène pur et sec sur de la baryte portée à une température d'un rouge sombre. (Voy. la préparation du bi-oxyde de baryum.) L'oxygène est absorbé par la baryte, et il se forme du bi-oxyde BaO^2. On reconnaît que la baryte est saturée d'oxygène lorsque le bi-oxyde, mis en contact avec l'eau, n'en élève plus sensiblement la température. La baryte qu'on emploie dans cette préparation doit être aussi pure que possible.

On introduit dans un verre à expérience, entouré de glace, deux décilitres d'eau environ, dans laquelle on ajoute assez d'acide chlorhydrique pur et fumant pour dissoudre environ 15 grammes de bi-oxyde de baryum. Si la liqueur acide était trop concentrée, il se dégagerait du chlore.

On pulvérise très finement dans un mortier d'agate 10 ou 12 grammes de bi-oxyde de baryum que l'on a légèrement humectés, de manière à en former une bouillie claire. On verse peu à peu le bi-oxyde dans la liqueur acide, qui doit être constamment agitée avec une baguette de verre.

Le bi-oxyde de baryum se dissout en produisant de l'eau oxygénée et du chlorure de baryum. L'eau oxygénée que l'on obtient par cette première opération n'est pas concentrée; c'est une simple dissolution d'eau oxygénée dans un grand excès d'eau.

Pour augmenter la proportion d'eau oxygénée dans la liqueur, on pourrait y verser de l'acide chlorhydrique, et ajouter de nouveau du bi-oxyde de baryum; mais il se produirait ainsi une quantité considérable de chlorure de baryum qui rendrait difficile la séparation de l'eau oxygénée.

M. Thenard a eu l'idée heureuse de se servir du chlorure de baryum pour régénérer dans la liqueur de l'acide chlorhydrique.

Il suffit, en effet, d'ajouter dans la dissolution contenant le chlorure de baryum un excès d'acide sulfurique; il se forme ainsi du sulfate de baryte et de l'acide chlorhydrique :



$$BaCl + SO^3.HO = HCl + BaO.SO^3.$$

Si l'on introduit alors dans la liqueur du bi-oxyde de baryum, on peut produire une quantité d'eau oxygénée égale à la première.

En recommençant cette opération une seconde, une troisième et une quatrième fois, et en séparant de temps en temps, au moyen du filtre, le sulfate de baryte précipité, on obtient une liqueur assez chargée d'oxygène.

100 grammes de bi-oxyde de baryum, traités comme nous venons de l'indiquer, donnent une eau oxygénée qui dégage 25 ou 30 fois son volume d'oxygène.

Pour reconnaître la force d'une eau oxygénée, il suffit d'en introduire au moyen d'une pipette un certain volume dans un tube gradué rempli de mercure, et d'y faire passer une petite boulette faite avec de la colle de farine et du peroxyde de manganèse finement pulvérisé ; l'eau oxygénée se décompose aussitôt et dégage de l'oxygène dont le volume indique le degré de concentration de l'eau oxygénée.

Lorsque la liqueur a été oxygénée à plusieurs reprises, on y verse, pour 100 parties de bi-oxyde de baryum employé, 2 ou 3 parties d'acide phosphorique que l'on sature ensuite par un excès de bi-oxyde de baryum ; l'addition de cet acide a pour but de précipiter la silice et l'alumine, ainsi que le fer et le manganèse à l'état de phosphates basiques. Afin de rendre la précipitation complète, il est bon d'ajouter à la liqueur un excès d'eau de baryte. Si on laissait dans l'eau oxygénée des oxydes de fer et de manganèse, ces oxydes se déposeraient au moment où l'on concentre l'eau oxygénée et détermineraient sa décomposition.

L'eau oxygénée, étant ainsi préparée, contient encore du chlorure de baryum ; on ajoute de l'acide sulfurique de manière à précipiter toute la baryte, ce qui donne un mélange d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique.

On verse dans la dissolution du sulfate d'argent en quantité strictement nécessaire pour précipiter tout l'acide chlorhydrique ; la liqueur ne doit pas contenir de sel d'argent en excès, ce dont on s'assure au moyen des réactifs ordinaires : il se forme ainsi du chlorure d'argent insoluble et une dissolution qui contient de l'eau oxygénée et de l'acide sulfurique :



$$HO^2 + HCl + AgO,SO^3 = AgCl + SO^3,HO + HO^2.$$

Pour avoir de l'eau oxygénée pure, il suffit d'ajouter de l'eau de baryte dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'acide sulfurique soit précipité à l'état de sulfate de baryte insoluble.

On sépare le sulfate de baryte par le filtre, et l'on évapore dans le vide. On a soin, dans tout le cours de cette préparation, de comprimer dans une toile, d'un tissu très serré et préalablement lavée à l'acide chlorhydrique, les différents précipités qui restent sur les filtres, afin de ne pas perdre la liqueur qu'ils retiennent.

L'eau oxygénée, amenée à son maximum de concentration, dégage 475 fois son volume d'oxygène.

On peut abréger ce procédé en se fondant sur ce que le chlorure de baryum est très peu soluble dans l'acide chlorhydrique, quand la température est suffisamment basse. On opère donc dans un vase entouré d'un mélange de glace et de sel, et l'on sépare de temps en temps par le filtre le chlorure de baryum qui se dépose. Mais, dans ce cas, il faut avoir soin de verser dans la liqueur un léger excès d'acide chlorhydrique concentré, chaque fois que l'on ajoute du bi-oxyde de baryum.

Lorsqu'on a précipité les oxydes étrangers au moyen de l'acide phosphorique, comme nous l'avons dit précédemment, il ne reste plus que du chlorure de baryum, de l'eau, de l'eau oxygénée et de la baryte ; on sature exactement cet excès de base par de l'acide chlorhydrique ; puis on ajoute du sulfate d'argent en proportion telle, que tout le chlorure de baryum soit transformé en chlorure d'argent et en sulfate de baryte. Ces deux composés insolubles étant séparés par une dernière filtration, il ne reste plus qu'à évaporer la liqueur dans le vide.

On peut aussi préparer l'eau oxygénée en traitant du bi-oxyde de baryum par de l'acide fluorhydrique étendu, et entouré de glace : il se forme du fluorure de baryum qui est insoluble, et de l'eau oxygénée :



$$HFl + BaO^2 = BaFl + HO^2.$$

Ce procédé, d'ailleurs très expéditif, ne donne peut-être pas de l'eau oxygénée aussi pure que celle qui est préparée par le procédé de M. Thenard, que nous avons décrit en premier lieu (Pelouze.)

Usages.

M. Thenard a proposé d'employer l'eau oxygénée en dissolution très étendue pour restaurer les tableaux anciens, qui sont en général noircis par des émanations sulfureuses. Les taches noires qui se trouvent sur les vieux tableaux sont produites par de l'acide sulfhydrique, qui, en réagissant sur le carbonate de plomb (céruse) contenu dans les couleurs, a formé du sulfure de plomb. Ce sulfure traité par l'eau oxygénée se change en sulfate de plomb qui est aussi blanc que le carbonate de plomb ; on comprend donc qu'un tableau noirci par le sulfure de plomb blanchisse quand on le soumet à l'action de l'eau oxygénée. L'expérience tentée sur un dessin de Raphael a complètement réussi ; l'eau oxygénée était très étendue, et dégageait par la chaleur huit fois son volume d'oxygène.

La présence du chlorure de baryum dans l'eau oxygénée ne la rendrait pas impropre à la restauration des peintures à l'huile ; on pourrait donc préparer l'eau oxygénée pour cet usage en se bornant à dissoudre du bi-oxyde de baryum dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

AZOTE.

ÉQUIVALENT : Az = 175,00.

Historique.

L'azote a été découvert, en 1772, par le docteur Rutherford.

En 1773, Lavoisier reconnut qu'il existe à l'état de liberté dans l'air atmosphérique, dont il forme environ les quatre cinquièmes.

Propriétés.

L'azote est un gaz permanent, incolore, inodore ; il est impropre à la respiration ; c'est cette propriété qui lui a fait donner le nom d'azote (ἀ privatif, et ζωή, *vie*) ; mais il n'est pas délétère : les animaux ne meurent dans une atmosphère d'azote que faute d'oxygène. Ce gaz est impropre à la combustion : une bougie allumée que l'on plonge dans une éprouvette remplie d'azote s'éteint aussitôt.

La densité du gaz azote est 0,97200 (MM. Dumas et Boussingault), ou 0,97137 (M. Regnault). Un litre d'azote pèse 1gr,25617.

L'azote ne se combine directement qu'avec un petit nombre de corps ; cependant, lorsqu'on fait passer un grand nombre d'étincelles électriques à travers un mélange d'oxygène et d'azote humides, on obtient une combinaison connue sous le nom d'acide azotique (AzO^5,HO).

C'est à cette réaction que l'on doit attribuer la présence de l'acide azotique dans les pluies d'orage.

Quand on brûle dans une quantité convenable d'oxygène un mélange de 1 volume d'azote et de 13 ou 14 volumes d'hydrogène, il se produit de l'eau et de l'acide azotique.

L'azote est moins soluble dans l'eau que l'oxygène ; l'eau n'en dissout que 0,016 de son volume : ce qui revient à dire que 1 volume d'azote se dissout dans 62 volumes 1/2 d'eau.

L'azote existe dans un grand nombre de matières organiques.

L'azote contenu dans les végétaux provient souvent de l'air. Certaines plantes légumineuses, croissant dans une terre exempte de corps azotés, renferment, après leur développement, une quantité considérable d'azote qu'elles n'ont pu prendre qu'à l'air atmosphérique. (M. Boussingault.)

L'azote qui entre dans la composition des matières animales provient de celui que contiennent les aliments ; il résulte, en effet, d'expériences faites sur les animaux à sang chaud, que, dans l'acte de la respiration, l'azote atmosphérique n'est pas sensiblement absorbé.

Préparation de l'azote.

On retire, en général, l'azote de l'air atmosphérique.

1° On place sur une cuve à eau un bouchon de liège qui supporte une petite coupelle de plâtre contenant un fragment de phosphore enflammé, que l'on recouvre d'une cloche de verre (pl. V, fig. 6). Le phosphore absorbe, en brûlant, l'oxygène qui se trouve dans la cloche, et l'on obtient de l'azote qui contient encore des traces d'oxygène, de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et de la vapeur de phosphore.

Pour débarrasser l'azote de ces différents corps, on absorbe d'abord l'oxygène en y laissant séjourner un bâton de phosphore. La vapeur de phosphore est détruite au moyen de quelques bulles de chlore qui forment du chlorure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. On introduit dans la cloche un morceau de potasse qui absorbe l'acide carbonique et le chlore employé en excès. Il ne reste plus qu'à dessécher l'azote au moyen du chlorure de calcium ou de la potasse.

2° On prépare encore l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique privé d'acide carbonique et de vapeurs d'eau sur du cuivre chauffé au rouge qui retient l'oxygène et laisse l'azote pur (pl. V, fig. 8).

On emploie l'appareil suivant :

A est un flacon rempli d'air ; on fait passer cet air, au moyen d'un courant d'eau, dans le tube B, contenant des fragments de potasse qui le débarrassent de son acide carbonique et de son humidité. L'air traversant ensuite le tube CD, rempli de cuivre chauffé au rouge, perd complètement son oxygène. Le gaz azote pur passe dans la cloche E.

Pour obtenir un écoulement d'eau à vitesse constante, on se sert d'un flacon de Mariotte G. Cet écoulement, et par suite le courant d'air, doit être assez lent, si l'on veut que l'azote soit pur.

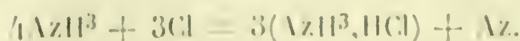
Le tube CD est entouré de charbons placés sur une grille de tôle qu'on emploie souvent pour chauffer les tubes de verre.

3° L'azote peut encore être obtenu en décomposant une dissolution d'ammoniaque au moyen du chlore. L'ammoniaque est un composé d'hydrogène et d'azote, AzH^3, qui, sous l'influence du chlore, se décompose en azote et en acide chlorhydrique :



$$AzH^3 + Cl^3 = 3HCl + Az.$$

Les 3 équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres ; ils s'unissent à 3 équivalents d'ammoniaque. On a donc en réalité :



$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3,HCl) + Az.$$

L'expérience se fait en introduisant dans un tube long de 1 mètre, fermé par un bout, une dissolution de chlore qui doit occuper environ

les $\frac{19}{20}$ de la longueur du tube; on achève de remplir le tube avec une dissolution d'ammoniaque.

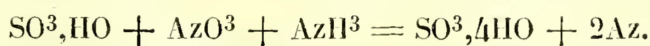
On bouche le tube avec le pouce et on le renverse sur une cuve à eau; la réaction se détermine aussitôt, et l'on voit se dégager des bulles d'azote qui se réunissent dans la partie supérieure du tube.

Quand on veut préparer par ce moyen une quantité considérable d'azote, on se sert d'un flacon à deux tubulures qui contient une dissolution d'ammoniaque: l'une des tubulures porte un tube qui plonge dans cette dissolution, et par lequel on fait arriver un courant de chlore; l'autre porte un tube abducteur par lequel l'ammoniaque se dégage.

L'azote que l'on obtient ainsi a presque toujours une odeur piquante qui est due à la présence d'une trace de chlorure d'azote. Pour éviter, autant que possible, la formation du chlorure d'azote, corps éminemment explosif, on doit maintenir l'ammoniaque en excès.

4° On obtient facilement de l'azote exempt de produits nitreux en faisant agir une dissolution d'ammoniaque sur une dissolution de chlorure de chaux du commerce. (M. Marchand.)

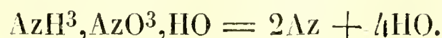
5° On prépare aussi l'azote en chauffant de l'ammoniaque avec de l'acide sulfurique auquel on a fait absorber du bi-oxyde d'azote au contact de l'air. La réaction est représentée par la formule suivante:



$$SO^3,HO + AzO^3 + AzH^3 = SO^3,4HO + 2Az.$$

L'acide sulfurique, qui doit être très concentré et en grand excès, s'empare de l'eau formée de cette réaction, et l'azote, devenu libre, se dégage.

6° L'azotite d'ammoniaque, dont nous parlerons en traitant des sels ammoniacaux, peut donner aussi de l'azote quand on le chauffe; il se décompose, dans ce cas, en eau et en azote:



$$AzH^3,AzO^3,HO = 2Az + 4HO.$$

(PELOUZE.)

On peut substituer à l'azotite d'ammoniaque un mélange d'azotite de potasse et de chlorhydrate d'ammoniaque.

De tous ces moyens de préparation, le second et le troisième sont ceux qu'on préfère généralement quand on a besoin d'un courant d'azote longtemps prolongé.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Historique.

Les anciens considéraient l'air atmosphérique comme un élément. La composition de l'air n'est connue que depuis les travaux de Lavoisier et de Schéele.

Brun et Jean Rey avaient constaté, un siècle et demi avant Lavoisier, que l'étain chauffé au contact de l'air augmente de poids.

Bayen, l'un des contemporains de Lavoisier, remplaçait l'étain par le mercure et arrivait aux mêmes conclusions que Brun et Jean Rey.

L'augmentation de poids observée pendant la calcination des métaux n'indiquait pas si l'air était absorbé intégralement ou en partie.

Lavoisier reconnut le premier que l'air atmosphérique se compose de deux gaz, l'oxygène et l'azote, dont l'un seulement, l'oxygène, est absorbé par les métaux.

Nous allons décrire l'expérience mémorable qui conduisit Lavoisier à la découverte de la composition de l'air atmosphérique.

Lavoisier introduisit du mercure dans un matras dont le col très long, recourbé en S, s'engageait sous une cloche graduée placée sur une cuve à mercure (pl. VIII, fig. 4).

La disposition de cet appareil lui permit de déterminer avec précision :

1° Le volume d'air sur lequel il opérait ;

2° Le volume de gaz absorbé pendant l'opération ;

3° Celui du gaz restant.

Il chauffa le mercure jusqu'à l'ébullition pendant cinq jours consécutifs, et, bien qu'il eût reconnu qu'après ces cinq jours le volume d'air contenu dans la cloche n'éprouvait plus de diminution, il continua encore l'expérience pendant plusieurs jours, après lesquels il laissa refroidir l'appareil, et constata que 100 volumes d'air avaient été réduits à 73 volumes.

Une substance rouge cristalline s'était formée à la surface du mercure ; cette substance était du peroxyde de mercure.

Lavoisier s'assura que le gaz qui restait dans la cloche avait des propriétés entièrement opposées à celles de l'air atmosphérique ; qu'il était impropre à la combustion et à la respiration : ce gaz était l'azote.

Il introduisit ensuite dans une petite cornue le peroxyde de mercure qui s'était formé à la surface du mercure, le chauffa jusqu'au rouge naissant, et vit qu'il se décomposait en mercure métallique et en un gaz qui était, comme il l'a dit, *beaucoup plus propre que l'air atmosphérique à*

entretenir la combustion et la respiration des animaux. Ce gaz était l'oxygène.

Lavoisier avait donc retiré de l'air atmosphérique deux gaz différents : l'un entretenant la combustion et la respiration, l'oxygène ; l'autre impropre à la combustion et à la respiration, l'azote.

Après avoir décomposé l'air atmosphérique, il voulut le reconstituer en mélangeant les deux gaz qu'il en avait extraits.

Il reconnut que l'azote qui restait dans la cloche graduée, mélangé à l'oxygène provenant de la calcination de l'oxyde de mercure formé pendant l'opération, produisait un gaz absolument pareil à l'air atmosphérique.

Tandis que Lavoisier exécutait ses expériences sur la composition de l'air, Schéele arrivait, de son côté, aux mêmes résultats.

Le chimiste suédois constatait que les sulfures alcalins absorbent un des éléments de l'air (l'oxygène), et laissent un résidu gazeux impropre à la respiration et à la combustion (l'azote).

Les travaux de Schéele ont moins attiré l'attention que ceux de Lavoisier, parce qu'ils ne présentent pas la même évidence ; ce qui tient à ce que les sulfures alcalins ne peuvent pas, comme l'oxyde de mercure, restituer facilement l'oxygène qu'ils ont absorbé.

Nous ferons observer que les procédés de Lavoisier et de Schéele, si remarquables d'ailleurs, laissent à désirer sous le rapport de la précision.

Ainsi, dans leurs analyses de l'air, ces deux chimistes trouvaient plus de 27 pour 100 d'oxygène, tandis que l'air n'en contient réellement que 21. Leurs procédés ont été perfectionnés dans ce siècle et amenés à une exactitude presque rigoureuse.

Nous examinerons successivement les procédés employés aujourd'hui pour doser les principes constituants de l'air atmosphérique ; on peut les ramener tous à deux méthodes principales.

La première méthode consiste à introduire dans un volume connu d'air atmosphérique des corps pouvant absorber l'oxygène à froid ou à chaud, tels que le phosphore, l'hydrogène, les métaux, etc. La diminution de volume éprouvée par l'air atmosphérique indique la proportion d'oxygène qu'il contient ; le résidu gazeux donne l'azote.

La seconde méthode consiste à faire passer de l'air sur un corps avide d'oxygène, qui le fixe et en donne la proportion par l'augmentation de poids qu'il éprouve ; l'azote est ensuite dosé, soit par une pesée, soit par une mesure de volume.

Analyse de l'air par le phosphore.

On évalue très approximativement la quantité d'oxygène contenue dans l'air atmosphérique à l'aide du phosphore, qui absorbe l'oxygène et laisse l'azote.

On mesure d'abord une certaine quantité d'air dans un tube gradué

dans lequel on introduit ensuite un bâton de phosphore (pl. VIII, fig. 5).

La réaction se fait, en général, à la température de 15 à 20°, et n'est terminée qu'au bout de quelques heures, ce que l'on reconnaît en mesurant le résidu gazeux à deux ou trois reprises différentes et en s'assurant qu'il ne change plus. La diminution de volume donne la proportion de l'oxygène, et le résidu celle de l'azote.

On analyse quelquefois l'air atmosphérique en employant le phosphore à chaud (pl. VIII, fig. 7). On commence par mesurer exactement un certain volume d'air dans un tube gradué; on le fait passer dans une cloche courbe remplie d'eau ; on introduit ensuite un petit fragment de phosphore dans le renflement que porte la cloche à sa partie supérieure, et l'on chauffe le phosphore d'abord avec précaution pour le faire fondre, et ensuite plus fortement, de manière à déterminer la production de vapeurs de phosphore qui viennent se condenser à la surface de l'eau ; on laisse alors refroidir la cloche, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et la diminution de volume indique la quantité d'oxygène qui se trouvait dans l'air soumis à l'analyse.

L'analyse de l'air par le phosphore n'est pas toujours exacte, mais elle est d'une exécution facile et suffit pour les expériences approximatives.

Emploi des différents corps avides d'oxygène pour l'analyse de l'air.

On peut analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre recouverte d'acide sulfurique étendu ; le cuivre s'oxyde sous l'influence de l'acide, absorbe l'oxygène et laisse l'azote (Gay-Lussac). L'expérience se fait dans un tube gradué où l'on introduit la lame de cuivre qui plonge en partie dans une eau rendue acide par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique (pl. VIII, fig. 6).

Le plomb métallique, le protoxyde de fer, peuvent également servir à absorber l'oxygène de l'air. On a proposé l'emploi d'un mélange de 2 parties de potasse caustique et de 5 parties de sulfate de fer cristallisé ; ces deux matières sont délayées avec de l'eau. (M. Dupasquier.)

Un grand nombre de matières organiques absorbent l'oxygène en présence des alcalis : tels sont l'hématine, l'acide gallique, etc. On peut employer une dissolution d'extrait de campêche dans la potasse pour analyser l'air atmosphérique. (M. Chevreul.)

On a proposé récemment, dans le même but, l'emploi d'un mélange d'acide pyro-gallique et de potasse en dissolution concentrée. (M. Liebig.)

M. Doyère a fait un grand nombre d'analyses d'air atmosphérique au moyen du protochlorure de cuivre ammoniacal. Ce réactif, agité au contact de l'air, absorbe rapidement l'oxygène. On peut aussi se servir du sulfite de protoxyde de cuivre ammoniacal.

M. Doyère a fait usage d'un appareil qui permet d'agiter le gaz à analyser au contact du réactif absorbant, sans qu'on ait à craindre aucune

perte. L'éprouvette pleine de gaz est placée sur une cuve à mercure très étroite, mais d'une grande profondeur ; on engage sous cette éprouvette l'extrémité F de la pipette représentée (pl. X, fig. 10), dont les différentes parties, toutes de verre, sont soudées les unes aux autres. Cet instrument est fixé sur une monture de bois qui le rend moins fragile. La boule B contient du mercure et du protochlorure de cuivre dans sa partie supérieure ; la branche CDEF est complétement remplie de mercure : on y parvient en aspirant par l'extrémité O, F plongeant dans le mercure; on fait passer ensuite, en aspirant de la même manière, le gaz de l'éprouvette dans la boule B. La branche CDEF étant retirée du mercure, on agite l'appareil, et lorsque l'absorption de l'oxygène est complète, on fait repasser le gaz de la boule B dans l'éprouvette. A cet effet, on plonge de nouveau la branche CDEF dans la cuve à mercure; on aspire par l'extrémité O, de manière à faire monter le mercure aussi haut que possible dans la boule A ; on ferme aussitôt l'orifice O avec le doigt, qu'on soulève ensuite peu à peu, de manière à laisser redescendre la colonne de mercure : le gaz est ainsi repoussé dans la branche CDEF, et, de là, dans l'éprouvette placée sur la cuve à mercure.

Analyse de l'air par l'hydrogène.

On détermine exactement la quantité d'oxygène que l'air contient, en le faisant détoner avec un excès d'hydrogène.

Cette analyse est fondée sur les principes suivants : Lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent pour former de l'eau, et il se fait une diminution de volume, *une absorption*, dont le tiers représente exactement la proportion d'oxygène contenue dans le mélange gazeux, car l'expérience prouve que l'eau est formée de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène.

Pour faire l'analyse de l'air au moyen de l'hydrogène, on devra donc mesurer exactement, dans un tube gradué, un certain volume d'air atmosphérique, le mêler avec un excès d'hydrogène, faire passer dans le mélange une étincelle électrique, et déterminer la diminution de volume que le mélange a éprouvée après la détonation.

On emploie d'ordinaire pour une analyse de ce genre un instrument qui porte le nom d'*eudiomètre*.

Comme l'eudiomètre est employé fréquemment en chimie, non seulement pour analyser l'air, mais encore pour faire l'analyse d'un grand nombre de gaz, nous donnerons ici la description des principaux eudiomètres employés dans les laboratoires.

L'eudiomètre le plus simple et le plus usité est celui qui porte le nom d'*eudiomètre à mercure* (pl. VIII, fig. 8).

Il se compose d'un tube de verre d'une épaisseur de 6 à 8 millimètres : une tige de fer, terminée à chacune de ses extrémités par un bouton, est solidement mastiquée à la partie supérieure du tube, et sert à transmettre l'électricité dans l'espace occupé par le gaz. Un fil de fer contourné en spirale, et terminé par une boule, est placé dans l'intérieur du tube et communique avec le sol par le mercure de la cuve, de sorte que si l'on touche la boule supérieure avec le plateau d'un électrophore ou avec une bouteille de Leyde, l'étincelle partira entre les deux boules intérieures.

Lorsqu'on veut se servir de cet eudiomètre, on retire la spirale, on emplit l'instrument de mercure en évitant la présence des bulles d'air adhérentes aux parois, on y introduit le mélange gazeux, mesuré avec soin ; puis on y fait monter le fil métallique jusqu'à ce que la boule se trouve à quelques millimètres de la tige de fer qui est fixée à la partie supérieure. Le mélange gazeux doit occuper à peu près le tiers du volume du tube.

On ferme alors l'ouverture inférieure de l'eudiomètre avec un bouchon de fer à vis ou même avec le doigt, pour éviter que le gaz, qui se dilate au moment de la détonation, ne sorte de l'appareil, et l'on fait passer l'étincelle électrique. Il se produit dans l'intérieur du tube une lueur très vive, et le mercure remonte pour remplir le vide formé, dès qu'on ouvre le tube à sa partie inférieure.

Pour apprécier l'absorption produite, on fait passer le résidu gazeux dans un tube gradué, et l'on compare son volume à celui du mélange gazeux avant la détonation.

Quelques eudiomètres sont divisés en parties d'égales capacités, ce qui permet de mesurer les gaz dans l'instrument même avant et après la détonation et évite les transvasements de gaz ; mais ces graduations sont rarement exactes, et présentent en outre l'inconvénient de diminuer la résistance du tube.

L'appareil que nous venons de décrire ne peut servir dans les analyses que l'on se propose d'exécuter sur l'eau. Nous avons dit, en effet, que son ouverture inférieure reste fermée. Or, après la condensation de la vapeur d'eau, il se forme nécessairement un vide dans l'intérieur du tube, qui détermine le dégagement de l'air tenu en dissolution dans l'eau, augmente le résidu gazeux et induit en erreur sur son volume.

Pour analyser des gaz sur l'eau au moyen de l'appareil précédent, il est donc indispensable de laisser ouverte son extrémité inférieure, et par suite d'opérer sur un volume de gaz assez faible pour qu'au moment de la détonation le gaz ne puisse sortir du tube.

On emploie, pour les démonstrations des cours de chimie, un eudiomètre à eau d'une construction particulière et d'un usage assez commode. Cet instrument se compose d'un cylindre AB de verre épais (pl. IV, fig. 5), dont les extrémités sont mastiquées dans deux armatures de cuivre munies de robinets R, R'. Pour faire une analyse de gaz, on plonge

entièrement l'eudiomètre dans l'eau après avoir ouvert les deux robinets ; quand l'air s'est dégagé, on ferme le robinet R' et l'on retire l'instrument; on fait ensuite passer dans son intérieur les gaz que l'on a mesurés au moyen du tube gradué DE qui peut être séparé de la cuvette C à laquelle il n'est réuni que par une monture à vis. L'armature inférieure de l'instrument porte un entonnoir qui facilite l'introduction des gaz. On fait passer alors une étincelle électrique dans l'intérieur de l'eudiomètre au moyen de la tige métallique *b* renfermée dans un tube de verre qui l'isole de la monture de cuivre ; l'étincelle éclate entre l'extrémité intérieure de cette tige et l'armature métallique, qui communique avec le sol par l'intermédiaire d'une lame de cuivre appliquée sur AB. Pour mesurer le résidu gazeux, il suffit de le faire passer dans le tube DE qu'on remplit d'eau et qu'on visse au fond de la cuvette C également remplie d'eau.

On voit que l'emploi de cet instrument présente les inconvénients cités plus haut : si le robinet R reste ouvert au moment de la détonation, les gaz peuvent sortir de l'appareil ; si ce robinet reste fermé, les gaz dissous dans l'eau peuvent se dégager après la détonation et s'ajouter au résidu gazeux.

On doit à Gay-Lussac un perfectionnement au moyen duquel la perte de gaz et le dégagement de l'air de l'eau deviennent impossibles.

La partie inférieure de l'*eudiomètre de Gay-Lussac* porte une fermeture à soupape, qui permet à l'eau de rentrer dans l'intérieur du tube dès que le vide tend à s'y former, et qui se ferme au moment de la détonation (pl. VIII, fig. 9).

L'*eudiomètre de M. Mitscherlich* (pl. VIII, fig. 10) se compose d'un tube de verre épais, long de 40 à 50 centimètres, fermé à l'une de ses extrémités, ouvert à l'autre, et divisé en parties d'égales capacités. Près de son extrémité supérieure, on a percé deux trous en face l'un de l'autre, dans lesquels deux fils de platine se trouvent solidement mastiqués, et à une distance telle qu'une étincelle puisse traverser facilement l'espace qui les sépare. L'extrémité de chacun de ces fils, qui se trouve en dehors de l'eudiomètre, est recourbée en crochet, pour qu'on puisse y attacher une chaîne métallique.

Un peu au-dessus de l'orifice du tube, on a percé deux trous dans lesquels s'adapte exactement un bouchon à l'émeri destiné à fermer le tube au moment de la détonation.

Au moyen d'un des eudiomètres que nous venons de décrire, on peut déterminer facilement la composition de l'air.

Supposons, en effet, que l'on ait introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène ; on y fait passer une étincelle électrique, et il se produit une absorption de 63 volumes dont le tiers, c'est-à-dire 21, représente tout l'oxygène que l'air contient, puisque l'hydrogène a été employé en excès.

Après la détonation, il est resté dans l'eudiomètre 137 volumes d'un mélange gazeux ; on y fait passer un excès d'oxygène, 100 volumes, par exemple, et on le fait détoner de nouveau : l'absorption est de 87 volumes ; le résidu est donc de 50 volumes ; il ne contient plus d'hydrogène, et si l'on y introduit dans le résidu un bâton de phosphore qui absorbe tout l'oxygène, il reste 79 parties d'azote.

L'air soumis à l'expérience était donc formé de 21 d'oxygène et de 79 d'azote. Nous négligeons ici la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui sont contenus dans l'air en faible proportion.

L'analyse de l'air au moyen de l'eudiomètre donne des résultats d'une exactitude parfaite, lorsqu'on a le soin de préparer l'hydrogène au moment même où l'expérience doit être faite ; mais si l'hydrogène était conservé pendant quelque temps dans une éprouvette placée sur le mercure, il s'introduirait dans l'éprouvette une certaine quantité d'air qui rendrait l'analyse inexacte.

L'étincelle électrique ne détermine pas la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène dans tous les cas ; si la quantité d'oxygène est considérable par rapport à la proportion d'hydrogène qu'il s'agit de brûler, il reste toujours une portion d'hydrogène qui échappe à la combustion. Il peut même arriver que le mélange ne détone pas. Ce fait ressort clairement du tableau suivant :

Hydrogène employé.	Oxygène employé.	Absorption.	Hydrogène brûlé.	Hydrogène non brûlé.
100 volumes.	200	146	97,4	2,6
100	300	146	97,4	2,6
100	600	146	97,4	2,6
100	900	146	97,4	2,6
100	950	68	45,4	54,6
100	1000	55	36,5	63,5
100	1200	24	16,0	84,0
100	1400	14	9,3	90,7
100	1600	0	0,0	100,0

GAY-LUSSAC et M. DE HUMBOLDT.

Certains gaz s'opposent à la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Quelques centièmes de gaz fluoborique, de gaz acide chlorhydrique, etc., empêchent la combustion d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène.

On a reconnu que lorsque la pression diminue jusqu'à n'être plus que $\frac{1}{18}$ de celle de l'atmosphère, l'étincelle électrique n'opère plus la combustion d'un mélange détonant.

Quand on fait l'analyse eudiométrique d'un gaz contenant de l'azote, de l'air atmosphérique, par exemple, il peut arriver que l'azote s'oxyde partiellement sous l'influence de l'étincelle électrique ; il se forme de

petites quantités d'acide azotique qu'on retrouve à l'état d'azotate de protoxyde de mercure, quand on opère sur la cuve à mercure. On trouve donc une proportion d'azote trop faible; mais quand le mélange gazeux a une composition telle que la portion de gaz qui ne brûle pas abaisse suffisamment la température au moment de la détonation, il ne se forme pas d'acide nitrique, et l'analyse est exacte (M. Kolbe).

On remplace quelquefois l'étincelle électrique dans les expériences eudiométriques par la mousse de platine, dont la présence détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. Dans ce cas, on rend l'action de la mousse de platine moins énergique, en la mélangeant avec une certaine quantité d'argile. On forme ainsi de petites boules que l'on fixe à l'extrémité de tiges de fer, et qui peuvent servir indéfiniment, si l'on a le soin de les calciner légèrement avant chaque opération. Ces boules ont l'avantage de déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau, quel que soit l'excès de l'un des deux gaz.

L'emploi du platine est, d'ailleurs, assez restreint dans les analyses des mélanges gazeux, parce que la présence d'un gaz étranger s'oppose presque toujours à l'action du platine divisé sur les mélanges d'oxygène et d'hydrogène.

On doit à M. Regnault l'invention d'un appareil eudiométrique au moyen duquel on peut atteindre une précision extrême dans l'analyse des gaz. Nous reproduisons textuellement la description que M. Regnault a donnée de cet instrument :

« La figure 7 (pl. IV) donne la projection géométrique de la face antérieure de l'appareil. La figure 6 montre une section verticale faite par » un plan perpendiculaire à cette face.

» L'appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir et séparer à volonté. La première, le *mesureur*, sert à mesurer le gaz dans des » conditions déterminées de température et d'humidité; dans la seconde, » on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants : nous lui donnerons, à » cause de cela, le nom de *tube laboratoire*.

» Le mesureur se compose d'un tube *ab* de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé en haut par un tube » capillaire recourbé *bcr'*. L'extrémité inférieure de ce tube est mastiquée » dans une pièce de fonte *p' q'*, à deux tubulures *a, i*, et munie d'un robinet R. Dans la seconde tubulure *i* est mastiqué un tube droit *ih*, ouvert » aux deux bouts, de même diamètre que le tube *ab*, et divisé également » en millimètres. Le robinet R est à trois voies : la figure 8 en représente » trois coupes, dans les trois positions principales que l'on peut donner à » la clef. On peut donc établir à volonté les communications entre les deux » tubes *ab*, *ih*, ou faire communiquer seulement avec l'extérieur l'un ou » l'autre de ces tubes.

» L'ensemble des deux tubes verticaux et de la pièce de fonte forme un » appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre cylindri- » que *pqp'q'* rempli d'eau, que l'on maintient à une température con- » stante pendant toute la durée d'une analyse. La température est donnée » par un thermomètre T. L'appareil manométrique est fixé sur un sup- » port de fonte ZZ' muni de vis calantes.

» Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre *gf* ouverte par » le bas et terminée en haut par un tube capillaire recourbé *fer*. Cette » cloche plonge dans une petite cuve à mercure U, de fonte de fer, dont » la figure 9 donne une idée exacte. La cuvette U est fixée sur une tablette » que l'on peut faire monter à volonté le long du support vertical ZZ' au » moyen de la crémaillère *cc*, qui engrène avec le pignon denté *o*, mis en » mouvement à l'aide de la manivelle B. Le rochet *k* permet d'arrêter la » crémaillère, et, par suite, la cuve U, dans l'une quelconque de ses posi- » tions. Un contre-poids, fixé au rochet, facilite la manœuvre; suivant » qu'on le tourne d'un côté ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène » pas avec le pignon.

» Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le laboratoire et le » mesureur sont mastiquées dans deux petits robinets d'acier *r*, *r'*, dont » les extrémités rodées s'ajustent exactement l'une sur l'autre. La jointure » est maintenue par un collier serré par deux vis, dont la figure 10 repré- » sente le détail.

» Le tube laboratoire est maintenu dans une position verticale inva- » riable au moyen d'une pince *u* garnie intérieurement de bouchons et » que l'on ouvre ou ferme facilement quand on veut ôter le tube ou le » mettre en place. Le mesureur *ab* est traversé, vers *b*, par deux fils de » platine opposés, dont les extrémités s'approchent à une distance de » quelques millimètres à l'intérieur de la cloche, et dont les autres extré- » mités sont fixées avec un peu de cire sur le bord inférieur du manchon. » C'est à l'aide de ces fils que l'on détermine le passage de l'étincelle » électrique dans la cloche; l'eau du manchon n'y fait pas obstacle si l'on » provoque l'étincelle avec une bouteille de Leyde.

» Supposons qu'il s'agisse d'analyser dans cet appareil un mélange » d'air atmosphérique et d'acide carbonique :

» On remplit entièrement le mesureur *ab* de mercure que l'on verse par » le tube *ih*; lorsque le mercure s'écoule par le robinet *r'*, on ferme ce » dernier. On remplit également de mercure le laboratoire *gf*: à cet effet, » le tube *gf* étant détaché de la pince *u*, on enfonce ce tube entièrement » dans la cuve U, le robinet *r* étant ouvert, et l'on aspire avec la bouche » dans un tube de verre muni d'une tubulure de caoutchouc, dont on ap- » plique le bord sur la partie plane de la tubulure *r*. Lorsque le mercure » commence à sortir, on ferme le robinet *r*.

» On fait passer alors dans le laboratoire le gaz que l'on veut analyser,

» et que l'on a recueilli à cet effet dans une petite cloche. Le transvasement se fait sur la cuve U elle-même ; il est très facile à cause de la forme que l'on a donnée à cette cuve. On met le laboratoire en place en l'assujettissant avec la pince *u* ; on adapte les deux tubulures *r*, *r'* l'une sur l'autre ; puis, faisant monter d'un côté la cuve U et faisant couler de l'autre le mercure de l'appareil mesureur par le robinet R, enfin ouvrant les robinets *r*, *r'*, on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur. Lorsque le mercure commence à s'élever dans le tube capillaire *fe*, on ralentit l'écoulement du mercure par le robinet R, de façon à faire monter le mercure très doucement dans le tube *fer*, et l'on ferme le robinet *r* au moment où l'extrémité de la colonne mercurielle affleure à un repère α tracé sur la branche horizontale *er*, à une petite distance de la tubulure *r*. On amène alors le niveau du mercure à une division déterminée *m* du tube *ab*, et on lit immédiatement, sur l'échelle du tube *ih*, la différence de hauteur des deux colonnes. L'eau du manchon a été préalablement agitée à plusieurs reprises, dans toute sa hauteur, par de l'air que l'on y souffle à l'aide d'un tube qui plonge jusqu'en bas.

» Soient *t* la température de cette eau, que l'on rendra stationnaire pendant toute la durée de l'analyse, *f* la force élastique de la vapeur aqueuse à saturation pour cette température, V le volume du gaz, H la hauteur du baromètre, enfin *h* la hauteur du mercure soulevé ; $H+h-f$ sera la force élastique du gaz supposé sec. Il est important de donner à l'eau du manchon une température très peu différente de celle de l'air ambiant, qui, d'ailleurs, ne varie pas sensiblement pendant la très courte durée de l'expérience ; il n'est pas alors nécessaire de ramener à 0, par le calcul, la hauteur du baromètre et celle du mercure soulevé dans l'appareil manométrique *abih*. Le gaz recueilli dans le mesureur est, d'ailleurs, toujours saturé d'humidité, parce que les parois du tube *ab* sont mouillées d'une petite quantité d'eau ; et celle-ci est constamment la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève pas en montant, lorsqu'on remplit le tube.

» Quand cette mesure est faite, on fait couler de nouveau le mercure du robinet R, et l'on ouvre le robinet *r* pour faire passer tout le gaz ainsi qu'une colonne de mercure dans le tube *rcb*; puis on ferme le robinet *r'*. On détache alors le laboratoire et l'on y fait monter, à l'aide d'une pipette recourbée, une goutte d'une dissolution concentrée de potasse ; on ajuste de nouveau le laboratoire au mesureur ; on fait descendre la cuve U au plus bas de sa course ; puis, après avoir versé une grande quantité de mercure dans le tube *hi*, on ouvre progressivement les robinets *r*, *r'*. Le gaz passe alors du mesureur dans le laboratoire, et la petite quantité de dissolution de potasse mouille complétement les parois de la cloche. On ferme le robinet *r* lorsque le mercure commence

» à descendre du tube mesureur dans la branche verticale ef du labora- » toire. On attend quelques minutes pour laisser agir l'action absorbante » de la potasse, puis on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur, » en faisant monter la cuve U et couler le mercure du robinet R. Aussitôt » que la dissolution alcaline commence à s'élever dans le tube fe, on » ferme le robinet r et l'on détermine le mouvement inverse, c'est-à-dire » qu'on fait repasser le gaz du mesureur dans le laboratoire, en faisant » descendre la cuve U et reversant du mercure dans le tube ih. Cette » opération a pour but de mouiller de nouveau les parois de la cloche fg » de dissolution de potasse et de soumettre le gaz à l'action absorbante de » la nouvelle couche de potasse.

» On peut répéter ces opérations plusieurs fois si on le juge convenable; » mais, ordinairement, après la seconde opération, l'acide carbonique est » totalement absorbé. On fait alors passer, pour la dernière fois, le gaz du » laboratoire dans le mesureur, et l'on ferme le robinet r au moment où » le sommet de la colonne alcaline arrive au repère α. On ramène le ni- » veau du mercure en m dans le tube ab; on mesure la différence de hau- » teur h' du mercure dans les deux branches ab et ih, et l'on note la hau- » teur H' du baromètre. Nous supposerons que la température de l'eau » du manchon n'a pas changé; s'il en était autrement, on la ramènerait à » la même température t par l'addition d'une petite quantité d'eau chaude » ou froide. On rend d'ailleurs cette température uniforme dans toute la » hauteur en soufflant de l'air à travers l'eau du manchon.

» La force élastique du gaz, dépouillé d'acide carbonique et sec, est donc » $(H'+h'-f)$; par suite $(H+h-f)-(H'+h'-f)=H-H'+h-h'$ est » la diminution de force élastique occasionnée par l'absorption de l'acide » carbonique, et $\dfrac{H-H'+h-h'}{H+h-f}$ représente la proportion d'acide car- » bonique contenue dans le gaz supposé sec.

» Il faut maintenant déterminer la proportion d'oxygène qui existe » dans le gaz restant. A cet effet, on détache le laboratoire, on le lave à » plusieurs reprises avec de l'eau. On le dessèche d'abord avec du papier » joseph, puis en le mettant quelques instants en communication avec » une machine pneumatique; enfin, après l'avoir rempli complétement de » mercure, on l'adapte au mesureur. La cuve U étant amenée au point le » plus haut de sa course, on fait couler le mercure du robinet R; puis, » ouvrant avec précaution les robinets r et r', on fait passer le mercure » du laboratoire dans le tube ar' du mesureur; on ferme le robinet r' lors- » que l'extrémité de la colonne mercurielle arrive à un second repère β » tracé sur la branche verticale bc. On ramène de nouveau le mercure du » mesureur au niveau m, et l'on détermine la différence de niveau h'' et » la hauteur H'' du baromètre. $H''+h''-f$ est donc la force élastique du » gaz sec; la quantité de ce gaz est un peu plus petite que dans la mesure

» faite immédiatement après l'absorption de l'acide carbonique, parce » qu'une petite quantité (environ $\frac{1}{3000}$) a été perdue lorsqu'on a détaché » le laboratoire du mesureur. Cette petite perte n'a, d'ailleurs, aucune » influence sur le résultat de l'analyse, puisque nous mesurons de nou» veau le gaz.

» Le laboratoire étant de nouveau détaché du mesureur, on y introduit » le gaz hydrogène destiné à brûler l'oxygène ; on fait passer ce gaz dans » le mesureur, en arrêtant le mercure ascendant au repère $\mathfrak{C}$. On affleure » de nouveau le mercure en m, on mesure la différence de hauteur h''' » des deux colonnes de mercure, et l'on note là hauteur H''' du baro» mètre. $H''' + h''' - f$ est donc la force élastique du mélange de gaz hy» drogène et de gaz à analyser. Comme il faut un certain temps pour que » les gaz se mélangent d'une manière parfaite, on ne peut pas opérer im» médiatement la combustion par l'étincelle électrique ; on obtiendrait le » plus souvent une analyse inexacte. Il faut faire passer de nouveau le » gaz du mesureur dans le laboratoire, y laisser couler même par le tube » *cdef* un peu de mercure, qui détermine une agitation dans le gaz ; enfin, » faire repasser le mélange dans le mesureur, en laissant, cette fois, le » mercure remplir complétement le tube étroit $r'cb$, afin que tout le » volume du gaz soit soumis à la combustion.

» C'est alors qu'on fait passer l'étincelle électrique ; puis, ayant établi » un excès de pression dans le mesureur *ab*, on ouvre avec précaution » les robinets r, r' pour laisser rétrograder la colonne mercurielle dans le » tube bcr' ; on l'arrête lorsqu'elle arrive au repère $\mathfrak{C}$. On mesure de nou» veau la force élastique du gaz restant, après avoir affleuré le mercure » en m ; $H'''' + h'''' - f$ est alors cette force élastique. Par suite, $(H''' + $ » $h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$ est la force élasti» que du mélange gazeux disparu dans la combustion ; $\frac{1}{3}$ $(H''' - H''''$ » $+ h''' - h'''')$ est la force élastique de l'oxygène contenu dans le gaz sec, » dont la force élastique est $(H'' + h'' - f)$, et $\frac{1}{3}\frac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - f}$ » est la proportion d'oxygène contenue dans le gaz débarrassé d'acide » carbonique.

» Il est facile d'en déduire la proportion d'oxygène contenue dans le » gaz primitif.

» L'exemple que nous avons choisi suffit pour montrer comment on » opère avec cet appareil ; les manipulations sont des plus simples, et » l'opérateur les exécute sans avoir besoin d'aucun aide ; enfin, l'opéra» tion est tellement rapide, que celle que nous venons de décrire exige » moins de trois quarts d'heure ; encore la plus grande partie de ce temps » est-elle prise par l'absorption de l'acide carbonique et le nettoyage de » la cloche après cette opération. Une analyse de l'air, débarrassé d'acide » carbonique, se fait en moins de vingt minutes.

» Nous remarquerons que, dans cette manière d'opérer, on n'a besoin » d'aucun jaugeage de capacité, opération qui est toujours fort délicate ; » le volume du gaz est constamment le même, et l'on n'en détermine » que les forces élastiques. On se contente ordinairement de mesurer » les forces élastiques du gaz en lisant directement sur les tubes gra- » dués *ab*, *ih*, les divisions auxquelles correspondent les colonnes de » mercure. Pour éviter les erreurs de parallaxe, on lit ces divisions » avec une lunette horizontale LL' (fig. 6), à l'aide de laquelle on » apprécie facilement le $\frac{1}{10}$ de millimètre. Cette précision est suffisante, » mais on en obtiendra une plus grande en faisant les mesures avec un » cathétomètre.

» On peut encore se servir autrement du même appareil. Au lieu de » maintenir constant le volume du gaz et de mesurer ses forces élastiques, » on peut faire l'inverse : rendre constante la force élastique et mesurer le » volume. Dans ce cas, le tube *ab* doit être jaugé avec précision ; ce jau- » geage est, d'ailleurs, facile à faire avec une grande certitude, et sur l'ap- » pareil monté. Il suffit de remplir le mesureur complétement de mer- » cure ; puis, maintenant constante la température de l'eau qui l'environne, » on fait couler successivement le mercure en mettant le robinet R dans » la position nécessaire pour que le mercure du tube *ab* s'écoule seul ; on » pèse le mercure écoulé, et l'on note la division à laquelle le niveau du » mercure affleure, chaque fois, sur l'échelle du tube. »

Nous avons maintenant à faire connaître les différents procédés d'analyse de l'air atmosphérique que l'on doit à MM. Brunner, Dumas et Boussingault.

Procédé de M. Brunner.

M. Brunner dose l'oxygène contenu dans l'air en introduisant dans un tube du phosphore qui absorbe l'oxygène et se transforme en acide phosphoreux et acide phosphorique.

Le tube est pesé avant et après l'expérience ; la différence de poids donne la proportion d'oxygène absorbée par le phosphore.

Ce procédé diffère des précédents en ce que l'oxygène est apprécié au moyen de la balance, ce qui évite les erreurs qu'entraîne souvent la mesure des volumes.

L'appareil de M. Brunner se compose (pl. VIII, fig. 17), d'un tube AB destiné à retenir l'eau et l'acide carbonique contenus dans l'air atmosphérique. Ce tube est rempli de chaux éteinte et d'amiante humecté d'acide sulfurique, et communique avec un autre tube CD, que l'on peut appeler *tube eudiométrique*, et qui est destiné à absorber l'oxygène.

E représente un vase à écoulement, servant d'aspirateur, qui est rempli d'huile.

Le tube eudiométrique CD contient en CF un morceau de phosphore

de 1 gramme environ; la partie FG, formée par un tube plus gros, est remplie de coton cardé.

Les différentes parties du tube AL sont réunies entre elles par des montures métalliques mastiquées avec soin.

L'appareil étant disposé comme le représente la figure, on ouvre le robinet H de l'aspirateur et l'on fait écouler environ une centaine de grammes d'huile. On chauffe au même moment le phosphore placé de C en F : ce corps brûle bientôt, et un mélange de phosphore et d'acide phosphoreux se condense sur le coton.

Cette opération préliminaire a pour but de diviser le phosphore et de former de l'acide phosphoreux qui peut retenir facilement l'oxygène en raison de sa grande affinité pour ce gaz. On procède ensuite à l'expérience définitive.

Le tube eudiométrique CD est pesé avec soin ; on chauffe légèrement le phosphore pour le faire entrer en fusion, et l'on ouvre le robinet de l'aspirateur.

L'huile doit tomber lentement : on en fait couler moins de 2 litres dans une heure. On reçoit l'huile dans un vase gradué, et son volume, mesuré exactement, fait connaître celui de l'azote.

La densité de l'oxygène, qui est connue, sert à trouver, par le calcul, le volume de ce gaz correspondant à l'augmentation de poids du tube eudiométrique, et l'on compare ce volume à celui de l'azote.

La densité de l'azote étant également connue, on peut transformer avec facilité son volume en poids.

Procédé de MM. Dumas et Boussingault.

MM. Dumas et Boussingault ont exclu toute appréciation de volume dans l'analyse de l'air atmosphérique, en dosant directement par la balance l'oxygène et l'azote de l'air (pl. IX, fig. 1).

L'appareil employé par ces deux chimistes consiste en un ballon vide d'air, communiquant avec un tube plein de cuivre métallique réduit par l'hydrogène, dont le poids a été pris exactement, et qui est garni de robinets permettant de faire le vide dans l'intérieur.

Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre le robinet par lequel arrive l'air, qui se dépouille de son acide carbonique et de sa vapeur d'eau en traversant une série de tubes contenant des fragments de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique très concentré et de la potasse en dissolution concentrée ou en fragments.

L'air se précipite dans le tube et cède aussitôt son oxygène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet, ainsi que celui du ballon, et l'azote passe dans le ballon vide.

Les robinets demeurent ouverts, et à mesure que l'air afflue dans le

tube, il y abandonne son oxygène ; le gaz qui pénètre dans le ballon est donc de l'azote pur.

Quand le ballon est presque entièrement rempli d'azote, on ferme les robinets. On pèse séparément le ballon et le tube pleins d'azote ; on y fait le vide, puis on pèse de nouveau.

La différence de ces pesées donne le poids du gaz azote.

L'oxygène est représenté par l'excès de poids acquis pendant l'expérience par le tube contenant le cuivre.

Nous donnerons maintenant les détails de l'appareil.

A représente un ballon de 10 à 15 litres de capacité dans lequel on a fait le vide et dont on détermine le poids avec précision.

Ce ballon communique avec le tube eudiométrique BC de verre réfractaire, rempli de cuivre métallique ; le poids de ce tube doit être déterminé très exactement.

L'air appelé dans le tube par le ballon A servant d'aspirateur passe d'abord dans un appareil à boules de Liebig D, qui contient une dissolution concentrée de potasse ; les deux tubes en *u*, E, F, sont remplis de pierre ponce humectée d'une dissolution de potasse ; les deux autres tubes G, H sont pleins de potasse en morceaux.

Ces cinq premiers appareils absorbent l'acide carbonique de l'air.

Le tube de Liebig I contient de l'acide sulfurique récemment bouilli ; les tubes J, K sont pleins de pierre ponce humectée d'acide sulfurique ; ces derniers tubes absorbent complétement l'eau.

Comme la pierre ponce renferme souvent des chlorures en petite quantité, elle pourrait dégager, sous l'influence de l'acide sulfurique, des vapeurs d'acide chlorhydrique qui rendraient l'analyse inexacte ; aussi doit-on d'abord transformer ces chlorures en sulfates, en calcinant la pierre ponce dans un creuset après l'avoir imbibée d'acide sulfurique.

Dosage de l'eau contenue dans l'air.

L'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur aqueuse. Pour reconnaître dans l'air la présence de la vapeur d'eau, il suffit de laisser pendant quelque temps un flacon rempli de glace exposé à l'air ; on le voit bientôt se recouvrir extérieurement d'une couche d'humidité qui provient de la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère.

Des corps avides d'eau, tels que le chlorure de calcium, la potasse, etc., peuvent servir aussi à constater la présence de la vapeur aqueuse dans l'air.

Ces corps, abandonnés à l'air, augmentent de poids en absorbant une certaine quantité d'eau qui les fait tomber en déliquescence.

Pour déterminer avec exactitude la proportion d'eau que contient l'air,

on fait passer lentement un volume connu d'air, par exemple 20 ou 30 litres, au moyen d'un appareil à écoulement, dans un tube rempli de filaments d'amiante imprégnés d'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique retient seulement l'humidité de l'air et n'absorbe ni l'oxygène, ni l'azote, ni l'acide carbonique.

Le tube a été pesé exactement avant l'expérience ; il est pesé après : l'augmentation de poids fait connaître la proportion d'humidité contenue dans l'air, dont le volume est indiqué exactement par la quantité d'eau qui s'est écoulée.

Détermination de l'acide carbonique contenu dans l'air.

L'air contient de l'acide carbonique dont on peut constater la présence en abandonnant pendant quelque temps à l'air de l'eau de chaux. L'acide carbonique de l'air, se combinant avec la chaux, produit à la surface de l'eau une couche blanche et cristalline de carbonate de chaux insoluble dans l'eau.

M. Thenard a le premier employé, en 1812, une méthode propre à déterminer avec exactitude la proportion du gaz acide carbonique contenu dans l'air.

Cette méthode consiste à faire le vide dans un ballon de verre d'une grande capacité et à y faire rentrer de l'air dont on absorbe l'acide carbonique par de l'eau de baryte que l'on a mise préalablement dans le ballon (pl. VIII, fig. 15). Le poids du carbonate de baryte formé donne celui de l'acide carbonique.

Si l'on suppose un ballon de 10 litres dans lequel on a fait dix fois le vide et que l'on a rempli d'air à dix reprises différentes, on aura, en définitive, opéré sur 100 litres d'air, qui contiendront une quantité d'acide carbonique facile à déterminer.

Il résulte des expériences de M. Thenard que l'air ne contient environ que $\frac{1}{4000}$ d'acide carbonique.

Théodore de Saussure, M. Brunner et M. Boussingault ont confirmé les résultats de M. Thenard.

On doit à MM. Brunner et Boussingault une méthode très simple pour le dosage de l'acide carbonique, qui consiste à faire passer, à l'aide de l'aspiration produite par l'écoulement d'un liquide, un volume déterminé d'air à travers des tubes absorbants. Les premiers tubes contiennent de l'acide sulfurique concentré ou de l'acide phosphorique qui retiennent l'eau ; les derniers tubes renferment une dissolution concentrée de potasse et des fragments de potasse caustique qui absorbent l'acide carbonique.

Existence de l'ammoniaque dans l'air.

Les premières expériences qui prouvent que l'atmosphère contient de l'ammoniaque sont dues à Schéele. Ce fait a été confirmé par plusieurs savants, entre autres par Th. de Saussure, qui observa que du sulfate d'alumine parfaitement pur se transforme en alun ammoniacal par une exposition prolongée au contact de l'air ; il conclut de cette expérience que l'atmosphère renferme constamment une certaine quantité d'ammoniaque.

Dans ces dernières années, on a cherché à fixer la proportion d'ammoniaque. M. Græger a fait passer un volume d'air considérable à travers une dissolution étendue d'acide chlorhydrique ; l'ammoniaque formait ainsi du chlorhydrate d'ammoniaque que l'on précipitait ensuite par le bichlorure de platine.

M. Kemp s'est servi d'une dissolution de bichlorure de mercure. La liqueur, après avoir été traversée par une grande masse d'air, fut portée à l'ébullition ; il se forma ainsi un précipité blanc qui retenait toute l'ammoniaque. M. Kemp analysa ce précipité, et de son poids conclut celui de l'ammoniaque.

M. Fresenius répéta les expériences de M. Græger, mais il opéra sur un volume d'air beaucoup plus grand et se mit à l'abri de diverses causes d'erreur. Il obtint des nombres différents pour l'air analysé pendant le jour et pendant la nuit.

Enfin M. Ville a repris tout récemment cette question ; il a dosé l'ammoniaque au moyen du bichlorure de platine ; il a opéré sur un volume d'air très considérable (55000 litres).

Nous donnons ici les résultats de toutes ces expériences :

M. Græger avait trouvé que l'air contient une quantité d'ammoniaque qui peut être évaluée à 0,000000333 de son poids.

M. Kemp obtint un nombre beaucoup plus considérable, 0,000003880.

M. Fresenius trouva, en moyenne, 0,000000133.

Les expériences de M. Ville l'ont conduit à adopter le nombre 0,0000000,02241, qui est bien plus faible que les précédents.

Existence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air.

Théodore de Saussure a montré le premier qu'il existe dans l'air une substance carbonée autre que l'acide carbonique. Il a introduit dans un eudiomètre de l'air dépouillé d'acide carbonique, ne troublant plus l'eau de chaux ; il l'a mélangé avec de l'hydrogène et soumis à l'influence de l'étincelle électrique..

Le gaz, après l'action de l'étincelle, précipitait l'eau de chaux ; il contenait donc une proportion sensible d'acide carbonique, qui ne pouvait provenir que de la combustion d'un corps carburé.

Ces expériences ont été confirmées par M. Boussingault, qui a trouvé qu'indépendamment d'un corps carburé, l'air contient un corps hydrogéné autre que l'eau.

M. Boussingault constata qu'il se produit de l'eau et de l'acide carbonique, en faisant passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, de l'air atmosphérique complétement privé d'eau et d'acide carbonique.

Plusieurs chimistes pensent que ce principe hydrogéné et carboné est peut-être du gaz des marais (C^2H^4), dont il se dégage des quantités considérables dans l'air.

On peut admettre aussi qu'une partie de l'eau et de l'acide carbonique formés dans les expériences précédentes, est due à la combustion des corps solides, de nature organique, dont on constate facilement la présence dans l'air, et qui ne sont retenus qu'incomplétement par les tubes absorbants.

L'air atmosphérique est vicié dans certains cas par des substances de nature inconnue, qui donnent de l'odeur aux brouillards et occasionnent souvent des fièvres et des maladies contagieuses.

L'insalubrité de l'air dans les marais Pontins, les rizières de la Toscane, et dans tous les pays marécageux, ne peut laisser de doute sur l'existence de corps étrangers qui vicient l'air atmosphérique.

Ces substances délétères se développent pendant la putréfaction des matières animales, et paraissent être solubles dans l'eau. L'eau distillée très pure exhale promptement une odeur désagréable, et devient trouble lorsqu'on la conserve dans un amphithéâtre de dissection. (Dupuytren et M. Thénard.)

L'eau dans laquelle on fait passer de grandes quantités d'air ayant servi à la respiration retient une matière animale particulière, qui se putréfie très facilement et qui ressemble à de l'albumine impure. On retrouve les mêmes caractères à l'eau qui se condense à la surface d'un vase de verre rempli de glace et exposé dans un lieu de réunion. (M. Smith.)

Th. de Saussure, M. Boussingault et plusieurs autres chimistes, ont cherché à déterminer la nature des *miasmes* contenus dans l'air ; mais jusqu'ici leurs recherches sont restées sans résultats. Elles ont fait connaître seulement que les miasmes, étant de nature organique, peuvent être détruits par le chlore.

Composition de l'air.

En appliquant à l'analyse de l'air les différentes méthodes que nous venons d'exposer, on trouve que l'air contient en volume :

20,80 volumes d'oxygène ;
79,20 — d'azote ;

et en poids :

23,10 parties d'oxygène ;
76,90 — d'azote.

Ces nombres résultent des expériences faites par Gay-Lussac, et par MM. Brunner, Dumas et Boussingault, qui présentent une entière concordance.

Dans les circonstances ordinaires, l'air contient 3 à 6 dix-millièmes d'acide carbonique, et 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Les analyses d'air pris à de grandes hauteurs par Gay-Lussac, celles qui ont été exécutées récemment à Paris par MM. Dumas et Boussingault, et répétées à Berne, à Genève, à Bruxelles, à Copenhague, paraissent établir l'uniformité de constitution chimique de l'atmosphère, quant à la proportion d'oxygène et d'azote qu'elle contient.

Cependant M. Lewy a constaté que l'air recueilli sur la mer du Nord contient en poids 22,6 pour 100 d'oxygène, tandis que l'air ordinaire en contient 23 pour 100. M. Lewy attribue cette différence à ce que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote, et à ce que les animaux qui peuplent les mers ont besoin d'oxygène pour leur respiration. A mesure que ces animaux s'emparent de l'oxygène dissous, la surface de la mer qui est en contact avec l'atmosphère lui enlève une nouvelle quantité d'oxygène.

M. Regnault a fait des analyses comparatives d'un très grand nombre d'échantillons d'air recueillis en différents points de l'Europe et même dans les contrées les plus lointaines ; il résulte de ces analyses que la composition de l'atmosphère présente des variations généralement très faibles, qui sont telles que la proportion de l'oxygène oscille entre 20,9 et 21,0 pour 100 parties d'air (en volume). Il arrive cependant quelquefois que l'air ne contient que 20,3 d'oxygène, dans des circonstances qui paraissent se présenter plus fréquemment dans les pays chauds.

La proportion de vapeur d'eau que contient l'air est sujette à de grandes variations. Elle dépend en général de la température de l'air et des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités.

La proportion d'acide carbonique est aussi très variable. On doit à Th. de Saussure des observations intéressantes sur les causes qui peuvent l'altérer.

Une pluie diminue la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air.

En traversant l'atmosphère, l'eau se charge d'acide carbonique et l'entraîne avec elle dans le sol ; ce gaz se dégage ensuite à mesure que la terre se dessèche.

Un hiver froid, accompagné de gelées qui dessèchent la terre, augmente la quantité d'acide carbonique de l'air ; le dégel la diminue.

Au-dessus des grands lacs, la proportion d'acide carbonique est moindre qu'à la surface de la terre. La différence est de 0,5 sur 10000 parties d'air. La quantité d'acide carbonique augmente dans les lieux habités.

Sur les montagnes très élevées, la proportion d'acide carbonique est plus considérable que dans les plaines ; elle reste la même pendant le jour et pendant la nuit.

Dans les plaines, elle éprouve des variations notables; la proportion d'acide carbonique est plus forte la nuit que le jour de 0,34 sur 10000 parties d'air. Ces changements, qui ont lieu ordinairement dans les premières heures après le lever du soleil, proviennent de la décompositi n qu'éprouve l'acide carbonique sous l'influence des rayons solaires par les parties vertes des plantes.

MM. Boussingault et Lewy ont confirmé ces résultats, et se sont assurés que l'air d'une ville contient un peu plus d'acide carbonique que l'air de la campagne. Sur 10000 volumes, l'air pris à Paris contenait 3,190 d'acide carbonique, et l'air pris à Andilly, près Montmorency, seulement 2,989 (1).

Analyse de l'air confiné.

Parmi les différentes causes qui font varier la composition de l'air confiné, on doit citer surtout la respiration des hommes et des animaux.

(1) M. Boussingault a déterminé approximativement la proportion d'acide carbonique qui se produit à Paris en vingt-quatre heures. Il est arrivé aux résultats suivants :

Par la population	336777 mètres cubes.
Par les chevaux.	132370
Bois à brûler.	855385
Charbon de bois	1250700
Houille.	314215
Cire.	1071
Suif.	25722
Huile	58401
	2944641 mètres cubes.

Si l'on admettait que cette quantité d'acide carbonique se produisît subitement , comme la surface de Paris *intrà muros* est de 34396800 mètres carrés, l'acide carbonique n'occuperait sur cette surface qu'une couche qui n'atteindrait pas une épaisseur de 1 décimètre (0^{m},0856), et serait immédiatement dissipée par l'air agité qui circu e dans la ville.

Un homme brûle, par l'effet de sa respiration, tant en carbone qu'en hydrogène, une quantité équivalente à 10 grammes de carbone par heure. L'air sortant des poumons contient en moyenne 4 pour 100 d'acide carbonique. (M. Dumas.)

La combustion est aussi une des causes de l'altération de l'air. 1 kilog. d'acide stéarique verse en brûlant dans une capacité de 50 mètres cubes près de 4 pour 100 d'acide carbonique.

De nombreux appareils d'éclairage peuvent donc faire varier aussi la composition de l'air.

Les substances organiques abandonnées à l'air se décomposent et transforment l'oxygène de l'air en acide carbonique.

Plusieurs analyses d'échantillons d'air pris à différentes hauteurs dans des amphithéâtres ou des salles de spectacle prouvent que l'acide carbonique s'accumule surtout dans les parties supérieures de ces atmosphères limitées. (MM. Lassaigne, Marchand, etc.)

On doit à M. Leblanc un travail complet sur l'air confiné, dans lequel ce chimiste a reconnu que l'oxyde de carbone, qui est un des produits de la combustion du bois et du charbon, est éminemment délétère, et que de petites quantités de ce gaz suffisent pour rendre l'atmosphère irrespirable.

Nous donnerons ici les résultats obtenus par M. Leblanc dans ses intéressantes recherches sur l'air confiné, ainsi que les conséquences qu'il en a tirées :

« 1° Sans vouloir nier que diverses causes puissent concourir à rendre » insalubre une atmosphère limitée, il faut reconnaître comme un fait » d'expérience que la proportion d'acide carbonique, dans les lieux » habités et fermés, presque toujours appréciable, croît avec le degré d'in- » salubrité, et peut en fournir pour ainsi dire la mesure. Plus la dose » d'acide carbonique s'élève, plus la nécessité du renouvellement de l'air » doit être considérée comme prochaine. Lorsque cette proportion atteint » 1 pour 100 par les effets de la respiration, le séjour des hommes » dans une pareille atmosphère ne saurait se prolonger sans exciter » bientôt une sensation de malaise prononcée ; la ventilation devient » indispensable si l'on veut que la respiration retrouve ses conditions » normales ; toutes choses étant égales d'ailleurs, il ne semble pas » douteux que la seule présence de l'acide carbonique à cette dose » dans des lieux fermés puisse exercer une influence sensible sur » l'organisme, surtout si cette action se prolonge pendant quelque » temps.

» 2° Les expériences de ventilation faites sous la direction de M. Péclet, » et indépendantes de toute idée théorique préconçue, assignent le nombre » de 6 mètres cubes à 10 mètres cubes pour la ration d'air à fournir à un » homme par heure, si l'on veut maintenir sa respiration dans les condi-

» tions accoutumées (1). C'est là le résultat de nombreux tâtonnements,
» les assistants de l'enceinte ventilée étant eux-mêmes établis juges du
» manque ou de l'excès d'air sous l'influence de dosages variables.

» L'analyse nous apprend qu'avec un système de ventilation basé sur
» une ration d'air de 10 à 20 mètres cubes par heure et par homme, l'air
» écoulé de l'enceinte peut encore présenter des proportions d'acide car-
» bonique comprises entre 2 et 4 millièmes (2). Tel est le cas de la
» chambre des députés.

» 3° La pureté de l'air dans une enceinte ventilée peut ne pas dépendre
» uniquement de la quantité qui afflue dans un temps donné; le mode
» d'accès et de sortie de l'air, par conséquent sa distribution, doit avoir
» une influence sur son état chimique; le système de ventilation conçu
» sur les bases les plus larges, et qui opérerait la purification la plus com-
» plète, est celui où l'air expiré serait entraîné par un mouvement ascen-
» sionnel qui lui interdirait tout retour vers la zone de respiration. Tel
» paraît être le principe qui a guidé les constructeurs anglais dans les
» dispositions propres à assurer une ventilation efficace à la chambre des
» communes de la Grande-Bretagne; les orifices d'accès et de sortie de
» l'air ont été bien plus multipliés qu'ils ne le sont dans nos salles
» ventilées.

» 4° Comme on cherche, en général, à prendre à la température la moins
» élevée possible l'air destiné à la ventilation, on aurait intérêt, sous ce
» point de vue, à l'aller chercher dans des caveaux situés au-dessous du
» niveau du sol. Lorsqu'il s'est agi de discuter les moyens propres à assu-
» rer la ventilation de la chambre des pairs, M. Talabot avait même songé
» à amener l'air des carrières souterraines qui règnent sous le quartier
» Saint-Jacques. Si cet ingénieur avait réalisé ce projet, on conçoit qu'il
» eût été très important de s'assurer de la nature de l'air provenant d'une
» source semblable, et qui aurait pu déjà contenir trop d'acide carbo-
» nique.

» Je laisse à qui de droit le soin d'apprécier les perfectionnements dont
» les procédés de ventilation pourraient encore être susceptibles, et je me
» borne à signaler le parti qu'on pourra tirer, ce me semble, du dosage
» de l'acide carbonique pour apprécier, à un instant et dans une position

(1) Cette quantité de 6 mètres cubes est précisément le volume d'air nécessaire pour maintenir à l'état de vapeur la totalité de l'eau produite par la transpiration pulmonaire et cutanée.

(2) Souvent il est impossible d'évaluer le renouvellement de l'air dans une enceinte à l'aide de mesures anémométriques, lorsque cette enceinte est dépourvue de cheminées et de canaux d'appel. Dans ces cas, l'auteur a effectué cette détermination en comparant la proportion d'acide carbonique fournie par l'analyse à celle qui aurait dû s'accumuler dans l'enceinte, d'après les effets connus de la respiration et dans l'hypothèse d'une clôture absolue.

» donnés, l'état chimique de l'air ; on aura ainsi une sorte de réactif pouvant fournir des indications de mesures utiles pour une ventilation bien » entendue.

» 5° Les nombres admis par M. Peclet offrent un certain accord avec » ceux qui résulteraient du calcul, en supposant qu'on veuille éviter que » la proportion d'acide carbonique due à la respiration arrive à constituer une atmosphère contenant au delà du double de la proportion » existant dans l'air normal. En effet, nous trouvons par le calcul, d'après les données de M. Dumas, 3 mètres cubes d'air amenés à 4 millièmes d'acide carbonique, ou 6 mètres cubes à 2 millièmes par homme » et par heure ; mais la proportion d'acide carbonique n'est pas toujours » réduite à ce chiffre en apparence dans la pratique. A la chambre des » députés, par exemple, la proportion d'acide carbonique dans l'air qui » s'écoule par les cheminées d'appel est double ou triple de celle qu'indiquerait le calcul, en supposant l'air parfaitement pur à son accès et » ne passant qu'une fois par les poumons. Le résultat peut tenir à une » inégale distribution de l'air frais dans l'enceinte et à des retours des gaz » expirés vers la zone de respiration d'où ils émanent ; nous avons vu en » outre que la quantité d'air frais qui arrive par les caveaux est bien » moindre que celle qui s'écoule par la cheminée ; les appels accidentels » qui s'établissent par toutes les ouvertures et jointures ont pu fournir de » l'air que l'on aurait considéré à tort comme doué de la même pureté » que l'air frais amené par les orifices de ventilation. La proportion d'acide carbonique a été trouvée de 25 dix-millièmes, la ventilation étant » de 18 mètres cubes par personne et par heure. On pourra donc s'attendre » à rencontrer jusqu'à 5 millièmes d'acide carbonique lorsque la ventilation sera à son minimum. Concluons donc que la dose de 5 millièmes » d'acide carbonique, accumulée dans une enceinte par l'effet de la respiration, est une limite qu'il ne faut pas laisser franchir. Pendant l'été, » la température étant de 20° centigrades dans la salle, il n'est pas rare que » l'assistance trouve la ventilation de 16 à 18 mètres cubes insuffisante.

» 6° Lorsqu'il s'agit d'enceintes habitées et dépourvues d'appareils de » ventilation ou de cheminées, l'expérience prouve qu'il ne faut pas » compter sur un renouvellement très efficace de l'air à la faveur des » jointures des portes et des fenêtres ; le plus souvent ces effets n'arrivent » pas à réduire l'altération à la moitié de ce qu'elle serait dans une capacité rigoureusement fermée, toutes choses égales d'ailleurs. Lorsque » l'enceinte fermée ne devra pas être ventilée, il conviendra donc d'en » déterminer la capacité sur les mêmes bases que précédemment. Ainsi, » par exemple, un dortoir renfermant cinquante habitants et restant » fermé pendant huit heures, devrait avoir $6 \times 8 \times 50 = 2400$ mètres » cubes, soit environ 50 mètres cubes par individu pour la nuit. Au bout » de ce temps, la ventilation deviendrait nécessaire.

» 7° Il suffira d'un coup d'œil jeté sur le tableau suivant pour reconnaître que plusieurs salles d'hôpitaux offrent une capacité qui est loin » d'être en rapport avec leur population. Dans un dortoir mansardé, à » la Salpêtrière, la ration d'air n'est que de 4^{mc},5 par individu et par » heure; je pourrais citer un dortoir dans une prison où ce chiffre s'abaisse à 0^{mc},7. Telles sont aussi les circonstances où se trouve placé » l'amphithéâtre de la Sorbonne.

» En présence des résultats énoncés, la nécessité de l'établissement » d'appareils de ventilation paraîtra démontrée dans un intérêt de salubrité toutes les fois que les circonstances s'opposeront à des constructions publiques plus vastes destinées à contenir une population nombreuse. Il est ardemment à désirer que l'application des moyens » d'assainissement proposés par M. Péclet se propagent de plus en plus. » Au point de vue de l'hygiène des hôpitaux, le renouvellement continu » de l'air vicié par des causes si nombreuses n'offrirait-il pas des avantages marqués sur la ventilation périodique déterminée par l'ouverture » forcée des fenêtres, quelle que soit la rigueur de la température extérieure?

» Les conditions de séjour des ouvriers dans un grand nombre d'ateliers et de fabriques fourniraient aussi bien des sujets de remarques » pénibles. Ne faut-il pas former des vœux pour que la sollicitude de » l'administration, appelée sur ce point, arrive à rendre obligatoires des » mesures d'assainissement, faciles le plus souvent à réaliser, et qu'elle » puisse exercer une surveillance active sur l'exécution de ces mesures? » Que de tristes exemples de dégénérescence physique et morale ne » pourrait-on pas citer, dont la cause principale tient aux conditions » funestes du milieu où l'homme est assujetti à vivre dans ces circonstances!

» 8° Les questions qui se rattachent à la salubrité des *écuries militaires* » ont, depuis plusieurs années, appelé la sollicitude du gouvernement. Les » résultats obtenus dans les analyses que j'ai rapportées paraissent autoriser à conclure que les nombres proposés en dernier lieu pour la ration » d'air nécessaire à un cheval sont réellement trop faibles. En appliquant » à la respiration d'un cheval les considérations relatives à la respiration » de l'homme, et en partant des expériences, on sera porté à fixer à 18 ou » 20 mètres cubes la ration d'air qu'il convient de fournir par heure à » un cheval dans une écurie close (1). Lorsque l'écurie n'est pas fermée,

(1) On trouve en effet, en comparant l'effet de la respiration des hommes dans des lieux fermés avec les effets dus à la respiration des chevaux dans une écurie close, qu'un cheval produirait, en respirant, environ trois fois plus d'acide carbonique qu'un homme; ce nombre est d'ailleurs celui qui a été admis par M. Chevreul, d'après la comparaison des capacités pulmonaires.

» ces dimensions peuvent être réduites. L'analyse de l'air pris dans l'écurie » de l'ancien manége à l'École militaire prouve que celle-ci réalise à cet » égard les meilleures conditions, et conduit à la proposer comme un » modèle à imiter pour des constructions nouvelles. On ne saurait trop in- » sister sur l'importance du renouvellement de l'air dans les écuries, » puisque l'opinion accréditée parmi les médecins vétérinaires les plus » distingués attribue le développement de la morve chez les chevaux à » leur séjour dans des écuries de faible capacité, humides, et où l'air ex- » térieur a peu d'accès. Ces considérations acquièrent une nouvelle gra- » vité en présence des funestes exemples de la transmission de la morve » du cheval à l'homme.

» 9° A l'égard de la présence des matières miasmatiques dans l'air con- » finé, les résultats des analyses ont été négatifs dans les circonstances » où l'on a opéré : on n'a remarqué aucune coloration appréciable de » l'acide sulfurique ou de la potasse, pas d'action sensible sur l'acétate de » plomb ; quant au gaz des marais, sa dose ne peut pas dépasser, si tou- » tefois il existe dans ces atmosphères, la proportion contenue dans l'air » ordinaire.

» La détermination quantitative des principes organiques présumés » exister dans l'air présente d'assez grandes difficultés d'exécution, in- » dépendamment de l'augmentation à apporter dans la masse d'air en » expérience. En effet, pour doser l'hydrogène à l'état d'eau et le carbone » à l'état d'acide carbonique, il faudrait opérer sur un gaz préalablement » desséché et dépouillé d'acide carbonique ; or, dans ce cas, l'acide sul- » furique et la potasse absorberaient ou dénatureraient sans doute ces » matières : ce n'est donc qu'à l'aide de procédés spéciaux qu'on » pourra espérer de réussir, et, de plus, à la condition de mettre » en circulation des masses d'air aussi considérables que celles que » comptent atteindre MM. Dumas et Boussingault dans leurs nouvelles » analyses de l'air.

» 10° Les analyses d'atmosphères artificielles tendent à établir que la » dose d'acide carbonique pur qu'un homme pourrait supporter sans suc- » comber immédiatement est assez considérable, à en juger par les effets » observés sur les animaux : la vie d'un chien peut se prolonger quelques » instants dans une atmosphère contenant 30 pour 100 d'acide carbonique » et 70 pour 100 d'air ordinaire, le gaz renfermant par conséquent encore » 16 pour 100 d'oxygène.

» 11° La résistance à l'asphyxie, sous l'influence de cette cause, est » d'autant moindre que la température propre de l'animal est plus » élevée.

» 12° Dans une atmosphère contenant 5 à 6 pour 100 d'acide carbo- » nique produit par les effets de la respiration ou de la combustion, la » flamme d'une bougie s'éteint ; la vie peut continuer, mais la respiration

» est pénible et les animaux à sang chaud sont déjà en proie à un malaise » profond.

» On a eu plusieurs fois l'occasion de reconnaître dans les mines que » des ouvriers ont pu vivre dans une atmosphère où la combustion ne » pouvait se soutenir ; mais le danger grave de séjourner dans un sem- » blable milieu est attesté par trop d'accidents pour qu'il soit nécessaire » d'insister sur ce point (1).

» 13° On sera donc fondé à regarder comme nuisible une atmosphère » où l'acide carbonique figurerait dans les mêmes proportions que dans » l'air expiré par nos poumons ; l'expérience apprend même qu'au-dessous » de cette limite la respiration n'a plus lieu d'une manière normale : on » peut s'en rendre compte en remarquant que la proportion d'acide car- » bonique augmente de plus en plus à mesure que l'air inspiré est trans- » porté dans le torrent de la circulation, en sorte que, dans les moments » qui précèdent son expulsion, nos organes peuvent se trouver soumis » au contact d'un gaz notablement plus chargé d'acide carbonique que » l'air expiré dans les circonstances ordinaires. L'expérience et le rai- » sonnement s'accordent donc pour prouver que nos organes peuvent » être influencés par une proportion d'acide carbonique inférieure à un » centième.

» 14° Aucune expérience décisive n'existait encore relativement au » degré d'altération de l'air rendu asphyxiable par la combustion du » charbon ; j'ai été étonné de voir une atmosphère, amenée ainsi à 3 ou » 4 pour 100 d'acide carbonique, devenir subitement mortelle pour un » chien de forte taille, tandis que, pour produire le même effet, il n'eût » pas fallu moins de 30 ou 40 pour 100 d'acide carbonique pur. J'ai fait » voir que l'effet était indépendant de la température ; la mort précède » l'extinction de la bougie.

» Un kilogramme de braise, et à plus forte raison de charbon, en com- » bustion libre, peut rendre asphyxiable l'air d'une pièce fermée de 25 mè- » tres cubes de capacité. Ces résultats ajoutent une nouvelle force aux » considérations déjà présentées depuis longtemps par plusieurs savants » sur les dangers de certains modes de chauffage, ainsi qu'aux observa- » tions plus récentes de Gay-Lussac sur un nouveau procédé de chauf- » fage importé d'Angleterre, et dont les effets étaient de verser dans l'en- » ceinte échauffée les produits de la combustion du charbon. Non seule-

(1) Ce cas se présente, soit que la proportion de 4 pour 100 d'oxygène disparu ait été remplacée par de l'acide carbonique ou de l'azote.

Ainsi, dans certains milieux, tels que des galeries de mine, où l'oxygène est absorbé par des sulfures métalliques en décomposition, l'air devient impropre à la combustion quand il a perdu 4 pour 100 d'oxygène, et immédiatement asphyxiable quand la proportion d'oxygène descend à 15 pour 100.

» ment l'atmosphère peut devenir irrespirable par la formation de l'acide » carbonique et la disparition de l'oxygène, ce qui pourrait faire croire à » l'innocuité de faibles proportions brûlées; mais, de plus, l'air peut » acquérir rapidement des propriétés délétères au plus haut degré. Nous » avons fait voir que l'énergie toxique d'une atmosphère asphyxiable » sous ces influences doit être attribuée particulièrement à la présence » de l'oxyde de carbone signalée par l'analyse, puisque, répandu seul dans » l'air à la dose de 1 pour 100, il constitue une atmosphère presque im- » médiatement mortelle pour les animaux à sang chaud ; les proportions » d'acide carbonique et le défaut d'oxygène observés ne produiraient pas » à beaucoup près des effets aussi violents. Il faut donc se hâter de si- » gnaler les dangers qui peuvent résulter de la présence accidentelle de » l'oxyde de carbone dans l'air, dangers sur lesquels on n'était pas en- » core, que je sache, suffisamment éclairé, surtout sous l'influence d'aussi » faibles doses. On concevra très bien qu'avec une même quantité de » carbone réel brûlé dans un appartement, on pourra observer des effets » très variables, suivant le degré de combustibilité du charbon employé » et suivant les proportions relatives d'air et de combustible en contact » dans un temps donné. »

Le tableau suivant présente le résumé des expériences de M. Leblanc :

TABLEAU DES ANALYSES EXÉCUTÉES SUR DES ATMOSPHÈRES LIMITÉES.

LIEUX OU L'AIR A ÉTÉ RECUEILLI.	Oxygène dans 1000 part d'air sec.	Acide carbonique sur 1000 part. d'air sec.	Capacité de l'enceinte en mèt. cub.	Nombre des individus.	Durée du séjour ou de la clôture.	Volume d'air par individu pour la durée du séjour.	Ration d'air ou vol. d'air par individu et par heure.	OBSERVATIONS.
			m.c.		h.	m. c.	m. c.	
1° Serre de Buffon au Jardin des plantes (soir).	230,1	0,0	273,7	»	12 au moins	»	»	Plantes équatoriales : cette serre est enclavée dans une seconde. Air pris à 6 h. du soir. Insolation pendant les deux tiers de la journée.
2° Serre de Buffon au Jardin des plantes (mat.)	229,6	0,1	273,7	»	24	»	»	L'air a été pris le lendemain matin à 8 heures, le 10 février 1842.
3° Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (avant la leçon)	224,3	6,5	1000,0	400 ?	0,30 m.	»	»	Air recueilli à l'ouverture d'une leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
4° Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (après la leçon)	219,6	10,3	1000,0	900	1,30	1,1	0,74	Air recueilli à la fin de la leçon de M. Dumas. Les portes ouvertes à un battant.
5° Chambre à coucher (le matin)	229,4	0,4	81,0	2	8,0	40,5	5,0	Air recueilli en hiver. Cheminée dans la pièce. Prise d'air à 1 mètre au-dessus du sol.
6° Salle N.-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes).	229,1	0,8	1958,0	54	2,30	36,0	4,0	Air recueilli à 9 heures du matin, 2 heures et demie après la clôture des fenêtres ouvertes pour ventiler.
7° Salle N.-Dame du Rosaire à la Pitié (femmes).	227,2	2,8	1958,0	54	9,0	36,0	4,0	Prise d'air à 6 heures du matin. Deux poêles : combustion faible pendant la nuit. L'air est pris à $1^m,50$ au-dessus du sol.
8° Dortoir mansardé à la Salpêtrière (section des aliénées incurables)	225,2	8,0	611,1	55	8,15	11,1	1,4	Portes et fenêtres fermant mal. La prise d'air est faite à $0^m,60$ au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible.
9° Dortoir à la Salpêtrière (aliénées épileptiques).	226,0	5,8	2417,0	121	9,0	19,9	2,2	Portes et fenêtres fermant mieux. La prise d'air est faite à $0^m,60$ au-dessus du sol. Atmosphère lourde, odeur sensible.
10° Salle d'asile du 2e arrondissement (préau).	227,1	2,7	230,0	116 garç. et filles de 3 à 6 ans.	3,0	»	»	Odeur désagréable. La porte et un vasistas sont restés entr'ouverts. Hauteur de la prise d'air, $0^m,60$.
11° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (avec pleine ventilation)	228,4	perdu	721,0	180 garç. de 7 à 10	4,0	»	»	Aucune odeur appréciable. Hauteur de la prise d'air, $1^m,50$. 1080 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel.
12° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (ventilation incomplète)	»	4,7	721,0	180	4,0	»	»	Pas d'odeur sensible. Hauteur de la prise d'air, $2^m,50$. 837 mètres cubes écoulés par heure par la cheminée d'appel
13° Salle d'école primaire, 2e arrondissement (tout étant clos)	»	8,7	721,0	180	4,0	4,0	1,0	Les orifices d'accès pour l'air et les orifices communiquant avec la cheminée sont bouchés. Sensation de chaleur dans la pièce, et légère accélération dans la respiration. Température intérieure, 18° ; température extérieure, 16°.
14° Chambre des députés (intérieur de la cheminée d'appel)	»	2,5	5000,0	600	2,30	»	»	Pas d'odeur. 11000 mèt. c. par h. écoulés par la cheminée d'appel.
15° Opéra-Comique (salle Favart), parterre)	»	2,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air à 1 mètre au-dessus du niveau du plancher.
16° Opéra-Comique (salle Favart), loges cintrées les plus élevées)	»	4,3	3500,0	1000	2,30	»	»	Prise d'air tout à fait au plafond, dans le canal d'appel se rendant à la cheminée du lustre.
17° Écurie fermée à l'École militaire	222,5	10,05	339,5	9 chev.	7,45	37,7	4,7	J'ai veillé moi-même à l'observation de la clôture. Prise d'air à 2 mètres de haut. Portes et fenêtres fermant mal.
18° Écurie ventilée à l'École militaire	229,2	2,2	2980,0	57 chev.	8,0	52,2 en supposant la fermeture.	6,5 en supposant la clôture.	Ventilation naturelle par des vasistas. La somme des sections d'entrée d'air a été, pour la nuit, 3 mètres carrés environ.

ATMOSPHÈRES ARTIFICIELLES.

	Acide carbonique sur 100.	Oxygène sur 1000.	Azote sur 1000	Oxyde de carbone sur 1000.	Hydrogène carboné sur 1000.	OBSERVATIONS.
Air asphyxiable par la combustion du charbon.	46,1	191,9	756,2	5,4	0,4	L'air est recueilli dans la zone de respiration du chien en expérience, 10 min. après sa mort, et au moment de l'extinction de la bougie.
Air asphyxiable par la combustion du charbon.	31,0	»	»	L'oxyde de carbone n'a pas été dosé.	»	Air immédiatement mortel pour un verdier; la flamme de la bougie pâlit à peine.
Air asphyxiable par l'acide carbonique pur.	304,4	160,0	536,0	»	»	Air recueilli au moment où le chien allait expirer.

Dans les mines, l'air peut devenir irrespirable, non seulement par suite de la respiration des mineurs et de la combustion des lampes, mais encore par plusieurs causes inhérentes à la nature des roches que l'on exploite. L'air des mines de houille est souvent altéré par des hydrogènes carbonés ; dans certaines mines qui renferment des pyrites, la proportion d'oxygène peut diminuer beaucoup : ainsi, l'atmosphère d'une galerie de la mine d'Hulgoat n'a donné, à l'analyse, que 10 pour 100 d'oxygène. Cet air est tout à fait irrespirable ; mais dans la mine de Poullaouen, les ouvriers travaillent dans des atmosphères qui contiennent 4 à 5 pour 100 d'acide carbonique, et seulement 14 à 15 pour 100 d'oxygène ; les lampes s'éteignent souvent dans cet air. (M. Leblanc.)

L'air atmosphérique est-il une combinaison ou un mélange ?

Lorsqu'on s'est assuré par l'analyse que l'oxygène et l'azote sont contenus dans l'air en proportions presque invariables, il reste à reconnaître si ces deux gaz existent dans l'air atmosphérique à l'état de combinaison ou de simple mélange.

Supposons que l'air soit une combinaison d'oxygène et d'azote : d'après les analyses dont nous avons donné les résultats, cette combinaison serait formée, en volumes, de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote ; l'air atmosphérique serait donc représenté par des quantités fractionnaires d'oxygène et d'azote.

On sait, d'après la loi de Gay-Lussac, que les gaz se combinent toujours en volumes suivant des rapports très simples. L'air atmosphérique, considéré comme une combinaison, ferait donc une exception à la loi des rapports simples que l'on observe dans toutes les combinaisons chimiques.

De plus, on sait que l'on peut obtenir artificiellement de l'air atmosphérique en mélangeant l'oxygène et l'azote dans la proportion de 20,8 d'oxygène et de 79,2 d'azote. On devrait donc observer, au moment du mélange des deux gaz, quelques uns des phénomènes qui accompagnent les combinaisons, tels qu'un dégagement de chaleur ou d'électricité, ou bien une variation dans le volume des gaz ; mais les appareils les plus délicats ne constatent aucune émission de chaleur ou d'électricité, aucune contraction, quand on mêle l'oxygène et l'azote dans les proportions qui produisent l'air atmosphérique.

Lorsqu'on met l'air en contact avec l'eau, l'oxygène et l'azote se dissolvent dans des proportions qui se trouvent en rapport avec la solubilité respective de chacun de ces deux gaz dans l'eau. Ainsi, l'oxygène étant plus soluble que l'azote, l'air dissous dans l'eau est plus riche en oxygène que l'air atmosphérique ordinaire.

Enfin, d'après les observations de Dulong, l'air atmosphérique possède un pouvoir réfringent qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de

l'azote et de l'oxygène ; et l'on sait que le pouvoir réfringent des gaz composés est toujours plus grand et plus petit que la somme de ceux de leurs éléments.

En s'appuyant sur la loi de combinaison des gaz, sur l'absence des phénomènes qui accompagnent ordinairement les combinaisons lorsqu'on forme artificiellement de l'air atmosphérique, sur la composition de l'air tenu en dissolution dans l'eau, sur le pouvoir réfringent de l'air, qui est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'oxygène et de l'azote, on doit conclure que l'air atmosphérique est, non pas une combinaison, mais un simple mélange d'oxygène et d'azote.

Plusieurs causes tendent constamment à faire varier la composition de l'air et à diminuer la proportion de l'oxygène en transformant ce gaz en acide carbonique : ce sont la combustion, la respiration des animaux, la décomposition spontanée des matières organiques, etc.

Mais comme la masse de l'atmosphère est très considérable, les phénomènes qui s'accomplissent à la surface du globe ne modifient que faiblement la composition de l'air. Cependant, les causes d'altération étant permanentes, on peut prévoir une époque où l'atmosphère se trouverait sensiblement dénaturée, si la végétation ne décomposait pas constamment l'acide carbonique qui s'est produit aux dépens de l'oxygène de l'air. Les belles expériences de Priestley, d'Aimé, de Th. de Saussure ont prouvé, en effet, que les parties vertes des végétaux ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous l'influence de la lumière solaire, en s'appropriant le carbone et en restituant à l'air l'oxygène qui était engagé en combinaison avec le carbone. Ainsi se trouve maintenu le rapport qui existe dans l'air atmosphérique entre l'oxygène et l'azote.

En comparant les analyses de l'air atmosphérique faites par Gay-Lussac il y a quelques années avec celles qui ont été entreprises dans ces derniers temps, on reconnaît que les proportions d'oxygène et d'azote contenues dans l'air sont restées sensiblement les mêmes. Cependant il paraît probable, comme nous l'avons dit précédemment, que la composition de l'atmosphère éprouve des variations très faibles, mais qui pourront devenir appréciables dans un très grand nombre d'années.

Propriétés de l'air. — Phénomènes de combustion dans l'air.

On conçoit que les propriétés chimiques de l'air atmosphérique se composent de celles des deux gaz qui le constituent ; l'action que l'air exerce sur un corps simple ou composé n'est autre que l'ensemble des actions de l'oxygène et de l'azote sur ce corps.

Quant à ses propriétés générales, l'air atmosphérique doit être considéré comme un fluide élastique permanent, inodore, insipide, incolore, dont la densité, représentée par l'unité, sert de terme de comparaison pour la

densité des autres gaz (1). L'air atmosphérique étant un mélange de deux gaz, dont les proportions peuvent varier, il eût été à désirer, comme l'a dit M. Regnault, que l'on eût comparé les densités des gaz à celle de l'oxygène; ce gaz, en effet, peut être préparé dans un état de pureté absolue, et sert de terme de comparaison dans la détermination des équivalents.

Un litre d'air sec, sous la pression de $0^{m},760$ et à la température de 0°, pèse, d'après MM. Biot et Arago, $1^{gr},2991$; d'après MM. Dumas et Boussingault, $1^{gr},2995$; d'après M. Regnault, $1^{gr},293187$.

La combustion dans l'air résulte de la combinaison du corps combustible ou de ses éléments avec l'oxygène atmosphérique. Dans toute combustion, l'oxygène est absorbé et l'azote ne subit aucune altération.

Les produits de la combustion sont par eux-mêmes impropres à la combustion et l'arrêteraient bientôt, s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air dont l'oxygène vient entretenir constamment la combustion qui a commencé. De là la nécessité d'établir dans les foyers ce que l'on appelle *un tirage*, pour entretenir la combustion.

On sait que le bois brûle imparfaitement lorsque les produits de la combustion s'élèvent avec difficulté. Au contraire, la combustion est énergique dans un courant d'air rapide. En soufflant sur un corps qui brûle, on peut augmenter la vivacité de sa combustion jusqu'à le faire brûler comme dans l'oxygène pur : ainsi un barreau de fer chauffé au rouge, et présenté à la tuyère d'un soufflet de forge, brûle en lançant des étincelles éclatantes.

C'est sur ce principe qu'est fondée la construction des soufflets ordinaires et celle des machines soufflantes employées dans les usines.

La combustion dans l'air étant le résultat d'une combinaison de différents corps avec l'oxygène, on conçoit que la combustion doive s'arrêter si l'accès de l'air est supprimé. Ainsi, on éteint immédiatement le charbon en le recouvrant d'une cloche ou en l'enfermant dans un étouffoir.

L'état de division de certains corps exerce une grande influence sur leur combustibilité : le fer, le charbon, les sulfures, etc., qui ne brûlent qu'à une température assez élevée, s'enflamment à la température ordinaire quand ils se trouvent exposés à l'air dans un grand état de division. Les corps qui présentent ce phénomène sont appelés corps *pyrophoriques*; leur inflammation est produite par le dégagement de chaleur qui résulte de la condensation de l'air absorbé par leurs pores.

La combustion d'un corps enflammé ne persiste que parce que la chaleur développée par la combustion d'une partie de sa masse porte les parties

(1) Nous avons cru devoir reporter à l'article *Analyse* tout ce qui se rattache aux densités des gaz et des vapeurs.

voisines de celles qui brûlent à la température nécessaire pour les faire brûler elles-mêmes. Au contraire, la combustion s'arrête lorsque le corps enflammé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ainsi, un morceau de fer, porté au rouge, brûle dans l'oxygène pur et s'éteint dans l'air atmosphérique, parce que l'azote de l'air, en le refroidissant, arrête sa combustion. De même aussi, un courant d'air trop rapide dirigé sur une bougie éteint la flamme en abaissant sa température. Un morceau de braise s'éteint lorsqu'on le place sur une lame de fer qui le refroidit.

Les gaz, de même que les corps solides, cessent de brûler lorsqu'ils sont en contact avec des corps qui les refroidissent. Ainsi, une toile métallique à mailles très serrées introduite dans une flamme la refroidit assez pour qu'elle ne puisse la traverser. Ce principe a fourni à Davy l'idée ingénieuse de la *lampe de sûreté*. Cet instrument se compose d'une lampe à huile entourée d'une toile métallique très fine. Lorsqu'on porte cette lampe dans un mélange détonant, il se produit une détonation dans l'intérieur ; mais l'inflammation ne se communique pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique (pl. VIII, fig. 11).

La lampe de Davy se compose de trois parties principales : 1° le réservoir d'huile ; 2° l'enveloppe imperméable à la flamme ; 3° la cage qui sert à fixer l'enveloppe sur le réservoir et à le garantir de tout choc.

Le réservoir A est cylindrique ; il est plus large que haut, afin que l'huile qu'il renferme puisse alimenter facilement la mèche. La partie supérieure de ce réservoir est percée d'une ouverture circulaire que recouvre la plaque horizontale du porte-mèche, et elle est surmontée d'un anneau cylindrique dont la surface verticale intérieure est taillée en écrou.

Le réservoir d'huile est traversé par un tube contenant une tige métallique qui le remplit entièrement. Cette tige est recourbée en forme de crochet ; elle sert pour régler la mèche, l'élever, l'abaisser, la moucher ou l'éteindre, sans qu'il soit nécessaire de démonter la lampe.

L'enveloppe C est de toile ou de gaze métallique ; elle présente cent quarante ouvertures par centimètre carré ; sa forme est celle d'un cylindre un peu conique ; on recouvre souvent le haut de l'enveloppe cylindrique d'une seconde enveloppe ou d'un chapiteau cylindrique de cuivre, afin d'éviter que la partie supérieure de l'enveloppe n'atteigne une température rouge, car le tissu métallique serait promptement altéré et ne pourrait plus garantir de l'explosion.

La cage D est composée de cinq gros fils de fer recouverts d'une plaque de tôle E assez large pour couvrir le cylindre et le réservoir et les préserver de l'eau.

La lampe est munie d'un crochet F qui permet de la porter à la main ou de la suspendre.

Les avantages de la lampe de sûreté ont été résumés dans un travail publié par M. Baillet; nous en reproduirons ici quelques passages.

La lampe de Davy présente aux ouvriers mineurs toute la sécurité désirable; elle peut servir à s'éclairer sans danger dans toutes les galeries et les excavations souterraines où l'on peut craindre la présence de l'hydrogène carboné. Elle a l'avantage, quand le gaz ne se renouvelle pas et ne se mêle pas continuellement dans l'atmosphère de la mine, de le brûler peu à peu et d'en réduire la quantité au-dessous de ce qui est nécessaire pour l'explosion. Lorsqu'au contraire le gaz combustible afflue avec une telle abondance qu'il ne peut être consumé assez vite, la lampe fournit des indices certains de l'état de l'air de la mine; elle avertit le mineur du moment où il doit se retirer.

Si le gaz inflammable commence à se mêler avec l'air ordinaire dans une faible proportion, son premier effet est d'augmenter la longueur et la grosseur de la flamme. Si le gaz forme le douzième du volume de l'air, le cylindre se remplit d'une flamme bleue très faible, au milieu de laquelle on distingue la flamme de la mèche. Si le gaz forme le sixième ou le cinquième du volume de l'air, la flamme de la mèche cesse d'être visible, elle se perd dans celle du gaz qui remplit le cylindre, et dont la lumière est assez éclatante. Enfin, si le gaz vient à former le tiers du volume de l'air, la lampe s'éteint tout à coup; mais les mineurs ne doivent pas attendre jusque-là pour se retirer. En tout cas, un fil de platine contourné en spirale et placé dans l'intérieur de la lampe, au-dessus de la mèche, deviendrait incandescent dans le mélange détonant, et servirait à guider le mineur dans l'obscurité.

La lampe de Davy peut séjourner dans différents mélanges d'air et d'hydrogène, ou d'air et de vapeurs très combustibles, comme celles de l'éther, de l'alcool, etc., sans déterminer de détonation ou d'inflammation, même quand les vapeurs sont produites par des liquides en ébullition. (M. Boussingault.)

On essaie actuellement plusieurs systèmes de lampes dans lesquelles la flamme se trouve placée au centre d'une enveloppe de verre très épaisse; l'air extérieur n'y entre et les produits de la combustion n'en sortent qu'après avoir traversé plusieurs toiles métalliques superposées.

Une flamme est toujours produite par la combustion d'un gaz ou d'un corps qui se volatilise par la chaleur. Le pouvoir éclairant d'une flamme varie avec les produits qui se forment pendant la combustion. Lorsque ces produits restent sous forme gazeuse dans la flamme, celle-ci est peu éclairante: telles sont les flammes de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'alcool. Mais s'il se sépare pendant la combustion un corps solide qui puisse devenir incandescent, la flamme est éclairante. Ainsi les flammes produites par la combustion du phosphore, du zinc, sont très brillantes,

parce qu'elles contiennent des corps solides, qui sont l'acide phosphorique ou l'oxyde de zinc.

Les flammes du gaz de l'éclairage, celles des bougies, des lampes, sont éclairantes, parce qu'elles sont principalement formées d'hydrogène carboné, qui éprouve une combustion incomplète et abandonne du charbon très divisé qui devient incandescent. On peut constater du reste la présence du charbon dans une flamme de lampe ou de bougie en y plaçant une lame métallique qui, en la refroidissant, se recouvre immédiatement de noir de fumée.

La présence de l'hydrogène rend la flamme plus éclairante. Ce gaz, en brûlant, produit en effet beaucoup de chaleur et amène au rouge blanc les molécules de charbon qui donnent de l'éclat à la flamme.

On peut augmenter considérablement la lumière produite par une flamme, en y plaçant des corps solides, tels que des fils de platine ou d'amiante. Des fragments de chaux vive donnent à la flamme d'un mélange détonant un éclat que les yeux ont de la peine à supporter.

La quantité d'air qui arrive à la flamme influe sur son pouvoir éclairant. Si l'air est en excès, il nuit à la flamme et la refroidit; s'il arrive en petite quantité, la combustion est incomplète et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée. Le courant d'air qui alimente une lampe est ordinairement produit par une cheminée dont on fait varier la longueur et la position d'après l'aspect que présente la flamme.

La température d'une flamme est indépendante de son pouvoir éclairant : ainsi la flamme de l'hydrogène, qui est à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties; il n'en est pas de même de celle d'un corps composé. Nous prendrons pour exemple la flamme d'une bougie.

Cette flamme présente quatre parties distinctes (pl. VIII, fig. 12) :

1° La base, d'un bleu foncé, qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour qu'elle puisse brûler avec facilité.

2° Un cône intérieur obscur, formé de vapeur combustible très échauffée, mais qui ne brûle pas, faute d'oxygène.

3° Une enveloppe conique très éclatante : dans cette partie de la flamme, il se fait une combustion avec un dépôt de charbon qui rend la flamme éclatante.

4° Une enveloppe conique très peu lumineuse qui entoure la flamme : la combustion est complète dans cette partie, et la température y est très élevée.

Les diverses parties d'une même flamme ont des propriétés chimiques différentes, sur lesquelles est fondée l'*analyse au chalumeau*.

On appelle *chalumeau* un instrument à l'aide duquel on exécute rapidement, et sur la plus petite quantité de matière, une analyse qualitative qui ne pourrait être faite que très lentement par tout autre moyen.

Le chalumeau a été employé pour la première fois par le chimiste suédois Swab ; plus tard, Bergmann, Gahn et Berzelius en ont perfectionné l'emploi.

Le chalumeau qu'on emploie le plus souvent (pl. VIII, fig. 13) se compose de trois pièces principales qui sont de laiton et s'assemblent à frottement : la première est un tube conique AB muni d'une embouchure A d'ivoire ; la seconde C est une chambre destinée à retenir l'humidité entraînée par l'air insufflé ; la troisième D est un tube qui porte à frottement un petit bec de platine percé d'un trou capillaire. Le jet pointu que l'on forme en soufflant sur la flamme avec le chalumeau est appelé *dard* (pl. VIII, fig. 14). On expose à ce dard, dont la température est très élevée, les substances à examiner, soit seules, soit mélangées à des flux.

On emploie pour combustibles dans les essais au chalumeau des chandelles, des bougies, des lampes à alcool et des lampes à huile. On préfère les lampes à huile, qui donnent une chaleur très forte et très régulière.

La substance que l'on soumet à l'action du chalumeau doit être placée sur un *support* qui est, soit un charbon dans lequel on a pratiqué une petite cavité, soit un fil de platine recourbé par un bout en forme de crochet. On humecte avec la langue ce crochet que l'on enfonce dans le flux, qui s'y attache ; on fond le flux de manière à former une goutte qui se fixe dans la courbure. On humecte ensuite le corps à essayer pour le faire adhérer au fondant solidifié, et l'on porte le mélange dans le dard.

On peut employer aussi comme supports, dans les essais au chalumeau, des feuilles ou des cuillers de platine, de petites coupelles réfractaires, etc.

Pour faire usage du chalumeau, on le prend de la main droite, on place l'embouchure entre les lèvres, on incline légèrement le bec et l'on dirige le courant d'air sur la flamme d'une bougie ou d'une lampe, de telle sorte que le vent ne frappe jamais la mèche ; on voit le dard se former aussitôt qu'on commence à souffler.

Pour produire l'insufflation régulière et continue qui est nécessaire dans les essais au chalumeau, on commence par remplir la bouche d'une certaine quantité d'air que l'on chasse dans le chalumeau par la seule action des muscles des joues. On renouvelle cet air dans la bouche en aspirant par le nez seulement, sans cesser l'action des muscles des joues. On forme une flamme volumineuse en séparant la mèche en deux parties et en dirigeant entre ces deux parties le bec du chalumeau

que l'on incline de 45°. On obtient la température la plus élevée en soufflant avec une force moyenne. Un excès d'air refroidit la flamme; une insufflation trop faible ne produit pas une combustion assez vive.

Pour bien apprécier l'action du chalumeau, il importe de se rendre compte de la composition du dard, qui n'est pas tout à fait la même que celle de la flamme d'une bougie. La partie intérieure, que l'on nomme *flamme bleue*, est produite par des vapeurs combustibles mêlées d'air qui n'atteignent pas une température assez élevée pour brûler complétement. Cette partie de la flamme du chalumeau ne convient guère qu'à la réduction de quelques oxydes. La plus haute température de la flamme se trouve vers l'extrémité de la flamme bleue. Cette extrémité est brillante, essentiellement désoxydante et fondante, parce que, outre que sa température est élevée, elle contient une grande quantité de vapeur combustible non brûlée. L'extrémité du dard, qui est à peine lumineuse, est très oxydante et oxyde avec d'autant plus d'énergie que l'on s'éloigne plus de la flamme, pourvu toutefois que le corps chauffé soit toujours maintenu à la température rouge.

Pour reconnaître un corps au moyen du chalumeau, on le chauffe d'abord seul et ensuite avec addition de fondants ou de réactifs. Lorsque le corps est chauffé seul, on examine s'il décrépite, s'il perd de sa transparence, s'il change de couleur, s'il dégage quelque substance volatile et condensable, s'il répand de l'odeur, s'il colore la flamme, s'il brûle, s'il entre en fusion, s'il forme un verre transparent, opaque, incolore, coloré, etc.; s'il se réduit, si la réduction est partielle ou complète; si le métal est cassant, malléable, ductile, etc.

Lorsque le corps est chauffé avec un flux, on examine les mêmes phénomènes de fusion, de réduction, de volatilisation, de coloration de la flamme, etc. Les essais avec les flux, tels que le borax ou le sel de phosphore, sont les plus caractéristiques.

On doit, dans ces expériences, observer surtout les variations de couleur ou de transparence qu'éprouve le bouton en le portant dans les différentes parties du dard.

Le chalumeau que nous venons de décrire produit une température supérieure à celle des meilleures forges d'essais.

On emploie quelquefois d'autres chalumeaux qui donnent des températures plus élevées encore et servent à fondre les corps les plus réfractaires. Le plus simple de ces instruments se compose d'un jet d'hydrogène ou d'une flamme d'alcool et d'éther dont la combustion est entretenue par un courant d'oxygène. Le gazomètre de M. Mitscherlich est particulièrement propre à ce genre d'expériences. La chaleur produite est plus intense lorsqu'on soumet l'oxygène à une forte pression.

Le chalumeau à gaz qui produit le plus de chaleur est celui de Newmann. Cet instrument se compose d'une boîte métallique à laquelle est

adaptée une pompe foulante, qui introduit et comprime dans la boîte un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. La boîte porte un ajutage à robinet terminé par un tube capillaire de verre; on met le feu au mélange qui sort par l'extrémité de ce tube. Pour empêcher la combustion de se propager dans l'intérieur de la boîte, ce qui occasionnerait une violente explosion, on fait précéder l'ajutage par où sort le gaz d'un tube rempli d'un grand nombre de rondelles de toile métallique très fine. Ces précautions n'empêchent pas que le chalumeau de Newmann ne soit d'un usage très dangereux.

Il est mieux de ne faire le mélange gazeux que très près de l'orifice où il doit brûler. Pour cela on fait arriver séparément les deux gaz à l'entrée du tube rempli de toiles métalliques, en se servant de deux gazomètres disposés de manière à donner, l'un 2 volumes d'hydrogène, l'autre 1 volume d'oxygène, dans le même temps.

On a proposé récemment de substituer au mélange d'oxygène et d'hydrogène un mélange de 2 volumes d'oxyde de carbone et de 1 volume d'oxygène, qui donne une température moins élevée, mais dont l'usage ne paraît pas présenter de dangers. (M. Reich.)

On doit à M. Desbassayns de Richemond la construction d'un chalumeau particulier, appelé *chalumeau aérhydrique*, qui a reçu dans ces dernières années plusieurs applications utiles. Un appareil dont la construction est fondée sur le même principe que le briquet à gaz hydrogène permet d'obtenir un jet continu d'hydrogène que l'on enflamme à l'orifice d'un bec de chalumeau, après l'avoir mêlé à une très petite distance de cet orifice avec un courant d'air convenablement ménagé que fournit un soufflet pareil à celui des tables d'émailleurs. Les gaz sont amenés dans le bec du chalumeau par des tubes flexibles de caoutchouc, qui permettent de promener le dard de la flamme dans toutes les directions. Le chalumeau aérhydrique est employé pour faire des *soudures autogènes*, c'est-à-dire des soudures d'un métal sur lui-même, sans intermédiaire. Ainsi, en rapprochant deux feuilles de plomb bord à bord et en promenant sur la jointure le dard du chalumeau en même temps qu'un lingot de plomb qu'on tient en avant de la flamme, on parvient à souder le métal sur lui-même. Ce genre de soudure est plus résistant que la soudure à l'étain; on l'applique à la construction des chambres de plomb qui servent à la fabrication de l'acide sulfurique; on l'emploie aussi pour confectionner des chaudières, des entonnoirs, pour réunir des tuyaux, etc.

COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE.

L'azote, en se combinant avec l'oxygène, forme une série complète de combinaisons, dans lesquelles la loi de Dalton sur les proportions multiples, et celle de Gay-Lussac sur les volumes, ont trouvé une confirmation remarquable.

En prenant une quantité d'azote invariable, soit 175 parties, ou un équivalent, on trouve que les quantités pondérales d'oxygène qui se combinent avec 175 d'azote sont représentées par les nombres 100, 200, 300, 400 et 500. De là les formules suivantes :

		Azote.	Oxygène.
Protoxyde d'azote	AzO =	175 +	100
Bi-oxyde d'azote.	AzO^2 =	175 +	200
Acide azoteux	AzO^3 =	175 +	300
Acide hypo-azotique. . .	AzO^4 =	175 +	400
Acide azotique.	AzO^5 =	175 +	500

En comparant les volumes d'azote et d'oxygène qui s'unissent, pour former les composés précédents, avec le volume de la combinaison produite, on reconnaît que ces volumes sont entre eux dans des rapports très simples.

En effet, le protoxyde d'azote est formé de 2 volumes d'azote et de 1 volume d'oxygène condensés en 2 volumes. Le bi-oxyde d'azote contient des volumes égaux d'azote et d'oxygène, unis sans condensation, et l'acide hypo-azotique est représenté par 2 volumes d'azote combinés avec 4 volumes d'oxygène, formant 4 volumes d'acide.

On a ainsi :

2 vol.	d'azote	+ 1 vol.	d'oxygène	= 2 vol. de protoxyde d'azote ;
2	—	+ 2	—	= 4 vol. de bi-oxyde ;
2	—	+ 4	—	= 4 vol. d'acide hypo-azotique.

Gay-Lussac a constaté que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène ; le mode de condensation de ce composé n'est pas encore connu.

L'acide azotique anhydre contient 2 volumes d'azote et 5 volumes d'oxygène; on ne connaît pas non plus de mode de condensation de ce corps.

ACIDE AZOTIQUE. AzO^5.

Az	175	25,92	2 vol.
O^5	500	74,08	5 vol.
	675	100,00	

ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE.

L'acide azotique anhydre a été découvert et étudié par M. H. Deville

Propriétés.

Cet acide est solide ; il se présente en cristaux volumineux, qui peuvent avoir plus de 1 centimètre de côté, et qui dérivent d'un prisme à base rhomboïdale à 4 ou à 6 pans. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau en dégageant de la chaleur, mais sans se décomposer.

L'acide azotique anhydre fond entre 29 et 30°, et bout à 50°, en donnant des vapeurs rutilantes dues à une décomposition partielle.

Il se combine avec le gaz ammoniac en produisant un mélange d'acide hypo-azotique et d'azotate d'ammoniaque.

Il attaque fortement toutes les matières organiques.

Analyse.

On décompose un poids connu de cet acide en le réduisant en vapeurs et le faisant passer sur du cuivre métallique chauffé au rouge, qui retient l'oxygène. On dose l'azote par une pesée ou par une mesure de volume.

Préparation.

On obtient l'acide azotique anhydre en décomposant l'azotate d'argent par le chlore, sous l'influence d'une faible élévation de température. La réaction commence à la température de 95°, mais elle continue ensuite d'elle-même. Il se dégage des vapeurs rouges que l'on condense dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant ; on constate pendant cette expérience un dégagement d'oxygène.

L'appareil se compose de plusieurs pièces de verre, qui sont réunies par des soudures faites à la lampe, car on ne peut employer le caoutchouc, qui serait rapidement détruit par les vapeurs d'acide azotique anhydre. Le courant de chlore est fourni par un grand ballon plein de chlore sec dans lequel on fait arriver un filet continu d'acide sulfurique concentré.

Les cristaux que l'on obtient de cette manière sont baignés d'une petite quantité de liquide que l'on sépare par décantation. On fait passer ensuite dans l'appareil un courant d'acide carbonique sec, et l'on introduit

les cristaux dans des tubes qu'on ferme aux deux bouts. Il arrive souvent que l'acide anhydre se liquéfie dans ces tubes et les brise avec explosion au bout de quelque temps.

ACIDE AZOTIQUE HYDRATÉ.

On donne souvent à l'acide azotique hydraté le nom d'*acide nitrique*, ou celui d'*eau-forte*.

Cet acide, découvert en 1225 par Raymond Lulle, a été étudié surtout par Cavendish, Davy, Gay-Lussac, etc.

Propriétés.

L'acide azotique hydraté, aussi concentré que possible, retient 14,5 pour 100 d'eau ; dans cet état de concentration, il a pour formule AzO^5,HO.

L'acide azotique est liquide, incolore, fumant à l'air, très corrosif ; on le considère comme un violent poison.

Il agit sur tous les corps organiques et les détruit rapidement.

Une petite quantité appliquée sur la peau la désorganise et la teint en jaune. L'acide azotique produit une coloration semblable lorsqu'il agit sur la plupart des matières organiques azotées. Cette propriété est souvent utilisée dans l'industrie pour teindre en jaune les plumes, la soie, etc. Elle sert à reconnaître dans l'analyse de petites quantités d'acide azotique libre, car elle n'appartient pas aux azotates.

L'acide azotique agit sur la teinture de tournesol comme un acide énergique et la rougit fortement ; il détruit toutes les matières colorantes, et même l'indigo. On se sert ordinairement de la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, pour reconnaître la présence de l'acide azotique dans une liqueur. L'indigo, qui résiste à l'action de tous les acides, même à celle de l'acide sulfurique concentré, est immédiatement détruit et coloré en jaune, sous l'influence d'une faible quantité d'acide azotique.

La densité de l'acide azotique à 18° est égale à 1,510 (Gay-Lussac). L'acide azotique bout à 86°, et se solidifie en une masse butyreuse à — 50°.

L'acide azotique peut se décomposer, dans un grand nombre de cas, en eau, en azote et en oxygène, ou bien en oxygène et en un composé moins oxygéné que l'acide azotique. On le considère comme un des oxydants les plus énergiques que l'on connaisse.

Des vapeurs d'acide azotique que l'on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, ou même à une température moins élevée, se décomposent de la manière suivante :



$$AzO^5,HO = HO + AzO^4 + O.$$

Sous l'influence d'une température blanche, l'acide azotique se transforme en oxygène et en azote. (M. Mitscherlich.)

La lumière peut, ainsi que la chaleur, déterminer la décomposition de l'acide azotique ; mais l'action s'arrête à un certain moment, parce qu'à mesure que l'acide se décompose, il s'affaiblit ; et l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

L'hydrogène, sous l'influence de la chaleur, agit sur l'acide azotique, et le décompose même avec détonation : il se produit dans ce cas de l'eau et de l'azote : $AzO^5,HO + H^5 = 6HO + Az$.

Le charbon peut aussi décomposer très facilement l'acide azotique : il se forme de l'acide carbonique et du deutoxyde d'azote ou de l'acide hypo-azotique. Un charbon ardent que l'on jette dans de l'acide azotique concentré continue à brûler avec beaucoup de vivacité.

Le phosphore, le soufre et l'iode, décomposent l'acide azotique sous l'influence de la chaleur, s'oxydent et se transforment en acides phosphorique, sulfurique et iodique ; mais le chlore, le brôme et l'azote n'exercent aucune action sur l'acide azotique.

On décompose l'acide azotique monohydraté lorsqu'on cherche à lui enlever son équivalent d'eau : ainsi, lorsqu'on distille 1 partie d'acide azotique avec 5 parties d'acide sulfurique concentré dont l'affinité pour l'eau est très grande, on produit de l'acide hypo-azotique et de l'oxygène. Toutefois cette décomposition est lente. Une partie considérable de l'acide passe à la distillation sans avoir subi d'altération. On concentre même quelquefois l'acide azotique étendu, en le distillant avec une quantité d'acide sulfurique égale à trois fois son volume ; si cette quantité était plus considérable, une partie de l'acide azotique serait décomposée.

L'acide azotique hydraté, AzO^5,HO, paraît avoir une certaine affinité pour l'eau ; en effet, lorsqu'on le mêle avec ce liquide, on observe une élévation de température que l'on suppose être produite par une combinaison entre l'eau et l'acide. L'acide azotique monohydraté qu'on ajoute à une dissolution d'azotate de chaux ou d'azotate de cuivre détermine la précipitation de ces sels en s'emparant de l'eau qui les tient en dissolution.

L'acide azotique très concentré entre en ébullition à la température de 86° ; si l'on continue à le faire bouillir pendant quelque temps, il se décompose en acide hypo-azotique et en oxygène, et devient plus aqueux.

A mesure que l'acide se décompose, son point d'ébullition s'élève, et se fixe au bout d'un certain temps à 123°.

L'acide qui entre en ébullition à 123° a pour composition $AzO^5,4HO$; il est considéré comme l'hydrate le plus stable : lorsqu'on distille de l'acide azotique très aqueux, contenant plus de 4 équivalents d'eau, l'excès

d'eau se dégage et bientôt l'acide est ramené à l'état de $AzO^5,4HO$ distillant à 123°. Cet hydrate a pour densité 1,42.

On voit donc que l'acide très concentré s'étend par la distillation, et que l'acide très étendu se concentre par l'action de la chaleur.

La densité de l'acide azotique diminue à mesure qu'on l'étend d'eau ; ce fait est indiqué dans la table suivante, que l'on doit à M. Thenard :

Densité.	Acide réel pour 100 parties.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,9

Action de l'acide azotique sur les hydracides. — Eau régale.

On peut dire, d'une manière générale, que l'acide azotique, en agissant sur un hydracide, tend toujours à former de l'eau, à isoler le radical de l'hydracide et à se changer lui-même en acide hypo-azotique.

Le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique nommé *eau régale*, qui sert à dissoudre les métaux et principalement l'or et le platine, a été l'objet de nombreuses recherches.

L'eau régale s'obtient en mélangeant 1 partie d'acide azotique avec 3 ou 4 parties d'acide chlorhydrique. Ces deux acides agissent l'un sur l'autre et dégagent du chlore :



$$AzO^5 + HCl = AzO^4 + HO + Cl.$$

L'eau régale peut donc produire tous les phénomènes d'oxydation ou de chloruration qui sont dus au chlore.

Elle dissout les métaux inattaquables par les acides simples, comme l'or et le platine.

Les premières recherches sur la nature de l'eau régale sont dues à M. E. Davy. En distillant un mélange de sel marin et d'acide azotique concentré, ce chimiste obtint un gaz jaune orangé, qu'il reconnut pour un mélange de chlore et d'un gaz particulier, facilement absorbable par l'eau. Il confirma une observation de Berthollet relative à l'action mutuelle du chlore et du deutoxyde d'azote, et il considéra comme de l'acide hypo-azotique le gaz rutilant qui se produit dans cette circonstance.

M. Baudrimont eut l'idée de condenser dans un mélange réfrigérant les produits que dégage l'eau régale chauffée de 90° à 100°. Il obtint ainsi un liquide jaune rouge, bouillant vers — 7°, auquel il attribua la formule AzO^3Cl^2. Ce composé pourrait donc être considéré comme de l'acide azo-

tique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

Gay-Lussac reprit l'étude de cette question et obtint deux combinaisons de bi-oxyde d'azote et de chlore, qui sont représentées par les formules AzO^2Cl^2 et AzO^2Cl. Ces deux corps se produisent dans les circonstances suivantes : 1° dans la réation de l'acide azotique sur le sel marin ; 2° en chauffant vers 86° un mélange de 3 volumes d'acide chlorhydrique et de 1 volume d'acide azotique ; 3° en faisant arriver du chlore et du bi-oxyde d'azote dans un récipient refroidi.

Le composé AzO^2Cl^2 peut être considéré comme de l'acide hypo-azotique dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de chlore ; c'est un liquide rouge brun qui bout vers —7°. On a proposé de l'appeler *acide hypochloro-azotique*.

L'autre composé AzO^2Cl représente de l'acide azoteux dans lequel 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'oxygène ; il est un peu plus volatil que le premier et se produit surtout vers la fin de la décomposition de l'eau régale. On pourrait nommer ce composé *acide chloro-azoteux*.

Quand on dissout de l'or dans l'eau régale sous l'influence de la chaleur, l'eau régale se décompose comme si elle n'était pas en présence d'un métal ; l'or s'empare du chlore qui est mis en liberté, et il se dégage un mélange des deux composés AzO^2Cl, AzO^2Cl^2. Ainsi ce n'est pas à la décomposition de ces corps qu'il faut attribuer les propriétés dissolvantes de l'eau régale.

Action de l'acide azotique sur les métaux.

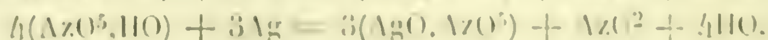
L'acide azotique est sans action sur l'or, le platine, le rhodium et l'iridium. Parmi les autres métaux, la plupart sont oxydés et transformés en azotates par l'acide azotique.

Tous les azotates étant solubles, on comprend que l'acide azotique soit généralement employé pour *attaquer* les métaux.

L'action de l'acide azotique sur les principaux métaux est représentée par les formules suivantes :



$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

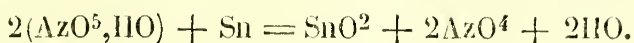


$$4(AzO^5,HO) + 3Ag = 3(AgO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

On voit que le cuivre et l'argent sont transformés par l'acide azotique en azotates, et qu'il se dégage dans cette réaction du deutoxyde d'azote. Toutefois le deutoxyde d'azote qui se produit n'est pur que si l'acide azotique a été préalablement étendu d'eau. En effet, lorsqu'on emploie de

l'acide concentré, le deutoxyde d'azote est toujours accompagné de vapeurs rutilantes dues à la production d'acide hypo-azotique.

La réaction de l'acide azotique sur l'étain ne produit pas d'azotate métallique comme dans les exemples précédents, mais un corps blanc insoluble dans l'acide azotique, qui est de l'acide métastannique :



$$2(AzO^5,HO) + Sn = SnO^2 + 2AzO^4 + 2HO.$$

On observe en outre, dans l'action de l'acide azotique sur l'étain, la production d'une certaine quantité d'ammoniaque qui reste unie à l'acide azotique. Dans ce cas, l'eau elle-même concourt à l'oxydation de l'étain, et son hydrogène se combine, à l'état naissant, avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque :



$$AzO^5,3HO + 4Sn = 4SnO^2 + AzH^3.$$

Quand on dissout du fer dans de l'acide azotique très étendu, il se forme un azotate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer, ou d'ammoniaque et de peroxyde de fer, suivant la température à laquelle on opère et le degré de concentration de l'acide.

Il se forme aussi de l'ammoniaque quand on dissout dans l'acide azotique étendu l'amalgame de potassium ou de sodium, et, en général, un métal facilement oxydable ; mais il ne se produit pas d'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur le cuivre, le mercure, l'argent, etc.

L'eau exerce dans la réaction de l'acide azotique sur les métaux une influence qui est l'inverse de celle qu'on aurait pu supposer.

On a vu que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO se décompose par la distillation, et se transforme en $AzO^5,4HO$. Ce dernier acide paraît donc être plus stable que l'acide monohydraté.

On pourrait croire, d'après cela, que l'acide azotique monohydraté AzO^5,HO céderait plus facilement l'oxygène aux métaux que l'acide $AzO^5,4HO$; cependant le contraire a lieu.

Tandis que le fer, le cuivre, l'étain sont attaqués rapidement par l'acide $AzO^5,4HO$, ces métaux se conservent sans altération dans l'acide monohydraté : le fer, par exemple, peut rester indéfiniment dans de l'acide azotique monohydraté sans présenter de traces d'oxydation.

La température peut exercer aussi de l'influence sur l'oxydation des métaux par l'acide azotique. On a reconnu, en effet, qu'un acide azotique refroidi à — 16° n'attaque le cuivre dans aucun cas.

L'acide azotique tient souvent en dissolution de l'acide azoteux AzO^3 ou de l'acide hypo-azotique AzO^4 ; ces acides, étant moins stables que l'acide azotique, augmentent par leur présence les propriétés oxydantes de l'acide azotique.

M. Millon a examiné récemment l'influence que l'acide azoteux exerce sur les propriétés de l'acide azotique.

D'après ce chimiste, l'acide azotique, pour peu qu'il contienne des traces d'acide azoteux, acquiert la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures ; il colore en brun les sels de fer au minimum, et en vert le cyanoferrure de potassium ; l'acide azotique pur ne produit aucun de ces phénomènes d'oxydation.

Gay-Lussac a prouvé que lorsqu'on met un métal, du cuivre, par exemple, en contact avec un acide azotique très étendu et tenant en dissolution de l'acide azoteux, la quantité de cuivre dissoute est proportionnelle à la quantité d'acide azoteux qui se trouve dans la liqueur. Dans ce cas, l'acide azotique étendu n'exerce pas d'action sur le métal.

Moyens de reconnaître de petites quantités d'acide azotique.

La recherche de petites quantités d'acide azotique est souvent difficile. En effet, cet acide ne forme avec les bases aucun précipité insoluble dans l'eau. Toutefois, on peut reconnaître l'acide azotique au moyen des réactions suivantes :

1° L'acide azotique, mêlé à l'acide chlorhydrique, forme de l'eau régale qui jouit de la propriété de dissoudre l'or en se colorant en jaune.

2° L'acide azotique, chauffé avec de la tournure de cuivre, dégage du deutoxyde d'azote qui se transforme à l'air en acide hypo-azotique, reconnaissable à sa couleur orangée et à son odeur nitreuse particulière.

3° L'acide azotique décolore immédiatement la dissolution sulfurique d'indigo et colore en jaune la soie et les tuyaux de plumes.

4° L'acide azotique colore en rouge brun le sulfate de fer mêlé à de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et froid ; cette coloration disparaît rapidement quand on chauffe le mélange. (Voy., pour plus de détails, les *Caractères distinctifs des azotates.*)

Analyse de l'acide azotique.

On peut déterminer les quantités d'azote et d'oxygène qui constituent l'acide azotique en faisant passer, comme l'a indiqué Cavendish, une série d'étincelles électriques dans un mélange d'oxygène et d'azote en présence de la potasse. Il se forme de l'azotate de potasse, et l'on constate, en faisant l'analyse du résidu, que les deux gaz se sont combinés dans la proportion de 2 volumes d'azote contre 5 d'oxygène.

Gay-Lussac a déterminé exactement la composition de l'acide azotique en se fondant sur la composition du deutoxyde d'azote et en recherchant la quantité d'oxygène qu'absorbe le deutoxyde d'azote pour se transformer, en présence de l'eau, en acide azotique.

L'expérience a démontré que 4 volumes de deutoxyde d'azote absorbent 3 volumes d'oxygène pour se changer en acide azotique. Comme

4 volumes de deutoxyde d'azote contiennent 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, l'acide azotique doit nécessairement être formé de 2 volumes d'azote, ou 1 équivalent, et de 5 volumes d'oxygène, ou 5 équivalents.

On peut encore déterminer la composition de l'acide azotique, et apprécier la quantité d'eau qu'il contient, en le combinant avec une base anhydre, comme l'oxyde de plomb, qui se substitue à l'eau contenue dans l'hydrate, et en soumettant ensuite à l'analyse l'azotate de plomb anhydre qui s'est formé.

Soit P un poids connu d'acide azotique hydraté ; on le mélange avec un excès d'oxyde de plomb, soit P′ le poids de cet oxyde ; la liqueur est évaporée à sec et le résidu pesé, soit P″ son poids : comme tout l'acide azotique a été transformé en azotate de plomb anhydre, la différence $P + P' - P''$ représente le poids de l'eau que contenait cet acide.

Pour établir la composition de l'acide azotique anhydre, on transforme un poids connu d'oxyde de plomb en azotate de plomb, au moyen d'un excès d'acide azotique qu'on évapore ensuite. On évalue la quantité d'azote contenue dans l'azotate de plomb en le chauffant avec un grand excès de cuivre métallique ; le sel est décomposé en oxyde de plomb, en oxygène qui se combine avec le cuivre, et en azote qui se dégage.

Si la décomposition est faite dans un appareil semblable à celui qui sert à déterminer la quantité d'azote contenue dans les corps organiques, il devient facile d'apprécier le volume, et, par suite, le poids de l'azote mis en liberté.

La somme de ce poids et de celui de l'oxyde de plomb, retranchée du poids de l'azotate de plomb, donne le poids de l'oxygène contenu dans l'acide azotique. On trouve ainsi pour la composition en centièmes de cet acide, supposé anhydre :

Azote.	25,92
Oxygène	74,08
	100,00

La quantité d'acide azotique qui sature 1 équivalent de base, par exemple 588,93 de potasse, est égale à 675 ; elle se compose de 5 équivalents d'oxygène = 500 et de 1 équivalent d'azote = 175. La formule de l'acide azotique anhydre est donc AzO^5.

Modes de production de l'acide azotique.

L'acide azotique se trouve à l'état libre ou à l'état d'azotate d'ammoniaque dans l'eau de presque toutes les pluies d'orage ; il est probable que, dans ce cas, l'oxygène et l'azote se sont combinés sous l'influence de

l'électricité ; l'expérience de Cavendish prouve la possibilité de cette combinaison : il serait cependant plus conforme aux faits observés dans ces derniers temps, d'admettre que l'acide azotique des pluies d'orage est le résultat de l'oxydation des principes constitutifs de l'ammoniaque, dont on a trouvé des traces dans l'air atmosphérique.

Nous rappellerons que l'on peut obtenir de l'acide azotique en faisant passer un mélange d'ammoniaque et d'oxygène ou d'air en excès sur de la mousse de platine :



$$AzO^3 + O^8 = AzO^5 + 3HO \text{ (M. Kuhlmann)},$$

ou en décomposant l'ammoniaque par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. L'acide azotique ainsi formé peut être séparé par distillation.

Un grand nombre d'agents d'oxydation énergiques font passer à l'état d'acide azotique la totalité de l'azote contenu dans l'ammoniaque, et réciproquement, l'hydrogène naissant forme, avec les composés oxygénés de l'azote, de l'eau et de l'ammoniaque. (M. Kuhlmann.)

Quand on fait passer un mélange d'ammoniaque et d'air humide sur de la craie humectée d'une dissolution de potasse et maintenue à la température de 100°, il se forme une certaine quantité d'azotate de potasse. (M. Dumas.)

Lorsqu'on fait passer du bi-oxyde d'azote sur de la chaux potassée maintenue à une température convenable, il se forme de l'azotate de potasse, et de l'ammoniaque se dégage. (M. Gerhardt.)

Préparation de l'acide azotique dans les laboratoires.

On retire l'acide azotique des azotates de potasse ou de soude, en décomposant ces sels par des acides plus fixes que l'acide azotique.

On a préparé pendant longtemps l'acide azotique en chauffant un mélange d'azotate de potasse et d'argile ; mais on perdait dans cette opération une grande partie de l'acide azotique, qui était décomposé à la température élevée qu'il fallait employer pour déterminer la réaction de l'argile sur le nitre, et ce procédé a été abandonné.

Toutefois, au point de vue théorique, cette réaction présente de l'importance, puisqu'elle démontre que des acides faibles, comme l'acide silicique ou l'alumine, peuvent déplacer un acide aussi énergique que l'acide azotique. Cette décomposition est due, comme nous le montrerons plus loin, à la fixité de l'acide silicique et de l'alumine.

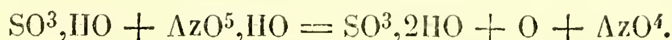
On obtient l'acide azotique dans les laboratoires en chauffant dans une cornue de verre 6 parties de nitre et 4 parties d'acide sulfurique du commerce :



$$KO,AzO^5 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,HO + KO,2SO^3,HO.$$

On observe dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique plusieurs phénomènes intéressants.

Au commencement de la distillation, il se dégage des vapeurs rutilantes dues à l'action de l'acide sulfurique, qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose :

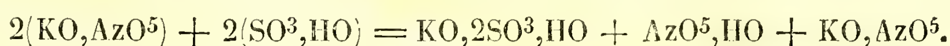


$$SO^3,HO + AzO^5,HO = SO^3,2HO + O + AzO^4.$$

Bientôt les vapeurs rutilantes cessent complétement de se manifester pour reparaître à la fin de l'opération, parce qu'à ce moment l'acide sulfurique redevient prédominant, et que la température du mélange s'élève beaucoup.

Dans la décomposition de l'azotate de potasse par l'acide sulfurique, on doit prendre 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'azotate de potasse, tandis que, théoriquement, 1 équivalent d'acide sulfurique serait suffisant; cet excès d'acide est utile, parce que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse en réagissant sur l'azotate de potasse. Le prix de l'acide sulfurique est, d'ailleurs, beaucoup moins élevé que celui de l'azotate de potasse; il vaut mieux, en conséquence, l'employer en excès que de laisser une partie de l'azotate non décomposée.

Si l'on eût opéré sur des équivalents égaux d'acide sulfurique et d'azotate de potasse, on n'aurait déplacé que la moitié de l'acide azotique contenu dans l'azotate, comme l'exprime l'équation suivante :



$$2(KO,AzO^5) + 2(SO^3,HO) = KO,2SO^3,HO + AzO^5,HO + KO,AzO^5.$$

Pour faire réagir le bisulfate de potasse sur le second équivalent d'azotate de potasse, il faudrait employer une température élevée qui décomposerait nécessairement une partie de l'acide azotique.

Préparation de l'acide azotique fumant.

On prépare dans les laboratoires l'acide azotique monohydraté et fumant en soumettant le nitre à l'action d'un excès d'acide sulfurique et distillant le mélange. On opère en général sur 1 kilogramme de nitre préalablement fondu et 950 grammes d'acide sulfurique monohydraté. Ces quantités fournissent 620 à 625 grammes d'acide azotique concentré.

La distillation se fait dans une cornue de verre dont le col entre dans un ballon placé dans une terrine remplie d'eau ; on évite, dans la disposition de cet appareil, l'emploi des bouchons, qui se trouveraient rapidement détruits par les vapeurs d'acide azotique, et pourraient altérer la pureté de l'acide.

On prépare encore l'acide azotique fumant en distillant l'acide azotique

du commerce avec trois fois son volume environ d'acide sulfurique concentré : on ne recueille que la moitié du volume de l'acide azotique employé ; on le distille une seconde fois après l'avoir mêlé avec son volume d'acide sulfurique, et on le soumet à une dernière distillation pour le séparer de l'acide sulfurique qu'il a toujours entraîné. Quand l'acide fumant est coloré en jaune, on le décolore facilement en l'agitant avec de l'acide plombique, qui est insoluble dans l'acide concentré, de même que l'azotate de plomb qui se forme dans cette réaction.

Préparation de l'acide azotique en grand.

Le procédé qui sert à préparer en grand l'acide azotique est le même que celui des laboratoires ; seulement on remplace souvent l'azotate de potasse dans la préparation industrielle de l'acide azotique par l'azotate de soude, qui est d'un prix moins élevé et donne, par sa décomposition, une plus grande quantité d'acide azotique, puisque l'équivalent de la soude 387 étant plus léger que celui de la potasse 589, l'azotate de soude contient sous le même poids plus d'acide azotique que l'azotate de potasse.

Cette opération s'exécute dans des cylindres de fonte ayant une capacité qui leur permet de recevoir une charge de 100 à 150 kilogrammes d'azotate de soude (pl. XI).

Ce sel est mélangé de 80 pour 100 d'acide sulfurique à 60 ou 62° de l'aréomètre de Baumé

Le cylindre communique par des tuyaux de grès ou de verre avec douze ou quinze tourilles à trois tubulures contenant un peu d'eau ; les premières tourilles sont souvent placées dans des cuves et refroidies par de l'eau.

L'application de la chaleur doit être graduelle, et, vers la fin de l'opération, le cylindre est chauffé jusqu'au rouge.

L'acide qui se condense dans les tourilles est coloré en jaune orangé et tient en dissolution un peu d'acide sulfurique entraîné, de l'acide hypo-azotique produit par la décomposition d'une partie de l'acide azotique et du chlore provenant des chlorures contenus dans l'azotate employé.

Pour rendre l'acide azotique incolore et propre à être livré au commerce, on le fait bouillir pendant quelque temps dans des vases de verre ou de grès. Pendant cette ébullition, il s'échappe avec le chlore et l'acide hypo-azotique des vapeurs d'acide azotique que l'on peut condenser en les faisant passer dans quelques tourilles tubulées mises en communication entre elles et avec le vase où la rectification s'opère.

L'acide qui est livré au commerce marque ordinairement 36 ou 40° ; lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide sulfurique, on l'emploie à 32°.

100 kilogrammes d'azotate de soude produisent environ 130 kilogrammes d'acide azotique à 36°, et 85 kilogrammes de sulfate de soude. Ce dernier sel est utilisé dans la fabrication du verre commun ou dans la préparation de la soude artificielle. Il contient des quantités notables de fer emprunté à la matière même des cylindres : aussi ces appareils subissent-ils une altération assez prompte, surtout dans la partie qui est exposée aux vapeurs; on rend leur usure plus uniforme en les retournant de temps en temps. Pour conserver les cylindres, on emploie dans la décomposition de l'azotate de soude un acide sulfurique qui ne marque jamais moins de 60° : un acide plus faible les détruirait très rapidement.

On a remplacé dans plusieurs usines l'appareil décrit précédemment par une espèce de cornue de fonte communiquant avec une série de vases condensateurs de grès. La figure 4 (pl. IV), que nous empruntons à M. Payen, représente un appareil de ce genre.

C est un vase de fonte, de 1 mètre cube environ de capacité, qui porte à sa partie supérieure une large ouverture qu'on peut fermer au moyen d'un couvercle de fonte luté avec un mélange d'argile et de plâtre. Au-dessus de cette ouverture, la paroi du fourneau est remplacée par un obturateur de fonte *nn* rempli de cendres, qui peut être enlevé à volonté, quand on veut charger la cornue ou retirer les résidus de l'opération. Le vase C porte latéralement une large tubulure qu'on préserve de l'action des vapeurs acides en la revêtant intérieurement d'un manchon de grès ; on interpose un lut d'argile réfractaire entre ces deux pièces. Les vapeurs passent ensuite dans l'allonge D, qui est de verre, afin qu'on puisse juger de leur coloration, et de là dans des vases condensateurs E E′ qui communiquent par des tubes de grès recourbés F F′. Chacun de ces vases porte une petite tubulure *h* qui sert à introduire de l'eau quand on ne veut pas obtenir de l'acide très concentré.

On charge la cornue d'un mélange de 250 kilogrammes d'azotate de soude et de 284 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° ou de 325 kilogrammes d'acide à 60°. Le fourneau est construit de manière que la flamme du foyer B enveloppe complétement la cornue ; par cette disposition, les vapeurs acides ne peuvent se condenser contre les parois de l'appareil, et la fonte se détruit moins rapidement. Les produits de la combustion se rendent dans une cheminée traînante formée de deux conduits séparés M et L. Lorsque les vases EE′ ne contiennent pas d'eau, ils pourraient se briser en recevant l'acide bouillant qui arrive par la tubulure D; on a soin, dans ce cas, de les échauffer préalablement, en faisant passer la fumée du foyer dans le conduit M, L étant fermé au moyen d'un registre. Quand la distillation marche régulièrement, on relève le registre de manière à diriger la fumée dans le conduit L.

L'acide azotique ainsi préparé est soumis au *blanchiment*, c'est-à-dire

à une ébullition qui le débarrasse des vapeurs rutilantes auxquelles il doit sa coloration jaune. On peut aussi obtenir immédiatement de l'acide blanc en recueillant dans une série de vases de condensation les premiers et les derniers produits de chaque opération et dirigeant dans d'autres condensateurs les produits intermédiaires.

Purification de l'acide azotique.

L'acide azotique du commerce contient ordinairement de l'acide sulfurique qui a été entraîné dans la distillation, de l'acide chlorhydrique provenant de la décomposition des chlorures qui se trouvent dans les azotates, et enfin des acides azoteux et hypo-azotique qui sont produits par la décomposition d'une partie de l'acide azotique.

On enlève l'acide sulfurique en le précipitant au moyen de l'azotate de baryte ou de l'azotate de plomb (qu'on a soin de dessécher, afin de ne pas étendre l'acide) ou même en distillant simplement l'acide azotique.

L'acide chlorhydrique est précipité ordinairement par l'azotate d'argent cristallisé ou en dissolution très concentrée.

On obtient un acide azotique complétement débarrassé d'acide chlorhydrique, en distillant l'acide azotique du commerce, et mettant de côté le premier quart qui passe à la distillation, et qui entraîne tout l'acide chlorhydrique; les autres parties de l'acide distillé ne contiennent pas de traces d'acide chlorhydrique. L'acide azotique mêlé d'acide chlorhydrique qui a passé en premier lieu à la distillation est employé dans les laboratoires pour faire de l'eau régale. (M. Barreswil.)

Il existe différentes méthodes pour enlever l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique.

Il suffit souvent de porter l'acide azotique à une température voisine de son point d'ébullition, et d'y faire passer un courant d'acide carbonique.

On enlève l'acide azoteux contenu dans l'acide azotique, en distillant cet acide avec une petite quantité d'urée ou d'azotate d'urée qui détruit rapidement l'acide azoteux. (M. Millon.)

On peut enfin purifier l'acide azotique nitreux en le distillant avec une petite quantité de bichromate de potasse : on emploie dans ce cas 8 ou 10 grammes de bichromate par kilogramme d'acide azotique du commerce.

Les composés nitreux contenus dans l'acide azotique du commerce ne nuisent pas dans la plupart des cas où l'on emploie l'acide azotique; aussi se borne-t-on en général à purifier cet acide en le précipitant par un léger excès d'azotate d'argent, et le soumettant ensuite à la distillation. On doit

s'assurer qu'il ne contient ni acide chlorhydrique, ni azotate d'argent, ni acide sulfurique, en l'étendant de plusieurs fois son volume d'eau distillée, et l'essayant : 1° avec l'azotate d'argent, 2° avec l'acide chlorhydrique, 3° avec un sel de baryte. Il est pur, s'il ne se trouble avec aucun de ces réactifs.

Usages de l'acide azotique.

L'acide azotique, étant un oxydant énergique, est un des acides le plus souvent employés dans l'industrie ou dans les laboratoires.

Il sert dans la fabrication de l'acide sulfurique pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique ; mélangé avec l'acide chlorhydrique, il produit l'*eau régale*, qui peut dissoudre l'or, le platine, etc.

Il est employé pour convertir l'amidon et le sucre en acide oxalique ; on s'en sert dans la teinture, dans la gravure sur cuivre et sur acier, dans les essais des monnaies, le décapage des métaux et des alliages ; il s'unit aux matières ligneuses qu'il transforme en pyroxyline (poudre-coton).

L'acide azotique est un réactif précieux : tous les sels qu'il forme avec les bases étant solubles, il sert dans les analyses à dissoudre presque tous les métaux et la plupart des oxydes, les carbonates, etc.

On l'emploie dans les recherches chimiques pour produire des phénomènes d'oxydation : c'est ainsi qu'il transforme l'étain en acide métastannique, l'huile d'amandes amères en acide benzoïque, le camphre en acide camphorique, l'indigo en acide indigotique, etc.

La consommation annuelle de l'acide azotique, en France, est d'environ 4500000 kilogrammes.

ACIDE HYPO-AZOTIQUE. AzO^4.

Az.	175	30,44		2 vol.
O^4.	400	69,56		4 vol.
	575	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Cet acide a été découvert à la même époque que l'acide azotique ; mais sa véritable nature et ses propriétés ne sont bien connues que depuis les recherches de Dulong et de Gay-Lussac.

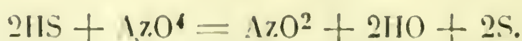
On donne quelquefois le nom d'*acide hyponitrique*, de *vapeurs nitreuses*, ou de *vapeurs rutilantes*, à l'acide hypo-azotique.

Propriétés.

Cet acide est liquide à la température ordinaire; il a une couleur jaune rouge qui devient de plus en plus claire à mesure que la température s'abaisse; il cristallise à — 9° en prismes transparents, et entre en ébullition à 22° (M. Péligot) Sa densité est égale à 1,451. Il répand à l'air des vapeurs *rutilantes*, c'est-à-dire d'une couleur brun orangé. Sa tension est considérable. La densité de sa vapeur est représentée par le nombre 1,70. Il rougit le tournesol, tache la peau en jaune et la désorganise. Il est indécomposable par la chaleur.

L'acide hypo-azotique doit être considéré comme un oxydant énergique; il détermine rapidement l'oxydation du soufre et du phosphore.

Il n'exerce pas d'action sur les acides chlorhydrique, bromhydrique, et ne forme pas d'eau régale avec ces acides. Il agit sur l'acide sulfhydrique en donnant de l'eau, du deutoxyde d'azote et un dépôt de soufre :



$$2HS + AzO^4 = AzO^2 + 2HO + 2S.$$

L'acide iodhydrique est aussi décomposé par l'acide hypo-azotique.

L'acide hypo-azotique est absorbé par l'acide sulfurique monohydraté, qui se colore en vert jaunâtre et laisse déposer des cristaux incolores d'une combinaison particulière (acide azotosulfurique).

L'acide azotique peut dissoudre l'acide hypo-azotique, et prendre des teintes qui varient avec sa densité. Cette dissolution contient d'autant plus d'acide hypo-azotique que l'acide azotique est plus concentré.

L'acide azotique d'une densité de	1,510	se colore en brun;
—	1,410	se colore en jaune;
—	1,320	se colore en vert bleuâtre;
—	1,150	reste incolore.

En versant peu à peu de très petites quantités d'eau dans l'acide azotique à 1,510 de densité coloré en brun par l'acide hypo-azotique, on rend la liqueur successivement jaune, verte ou incolore; et réciproquement, en ajoutant à une liqueur verte de l'acide sulfurique, qui la concentre en s'emparant de l'eau, on la rend jaune ou brune.

L'eau décompose l'acide hypo-azotique; lorsqu'elle est en excès, elle produit du deutoxyde d'azote qui se dégage, et de l'acide azotique :

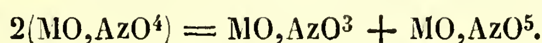


$$3AzO^4 + 2HO = AzO^2 + 2(AzO^5,HO).$$

Si l'eau n'est mêlée à l'acide hypo-azotique qu'en faible proportion, il se forme encore du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique; mais ce der-

nier acide, se trouvant à l'état concentré, peut dissoudre l'acide hypo-azotique et prendre les teintes brune, jaune, verte, que l'on obtient directement en faisant passer de l'acide hypo-azotique dans de l'acide azotique.

L'acide hypo-azotique, dans son contact avec les bases, n'agit pas comme les acides ordinaires ; il se dédouble, et donne naissance à un mélange d'azotite et d'azotate :



$$2(MO,AzO^4) = MO,AzO^3 + MO,AzO^5.$$

Aussi considère-t-on l'acide hypo-azotique comme un acide double, formé par la combinaison de l'acide azotique et de l'acide azoteux :



$$2AzO^4 = AzO^3 + AzO^5.$$

Berzelius et d'autres chimistes regardent l'acide hypo-azotique comme un *azotate de deutoxyde d'azote :*



$$3AzO^4 = AzO^2,2AzO^5.$$

Analyse.

On détermine la composition de l'acide hypo-azotique en réduisant un poids connu de cet acide en vapeurs que l'on fait passer sur du cuivre chauffé au rouge ; il se forme de l'oxyde de cuivre que l'on peut peser, et de l'azote dont on mesure facilement le volume. On trouve ainsi pour la composition en centièmes de l'acide hypo-azotique :

Azote.	30,44
Oxygène	69,56
	100,00

Si à la densité de l'oxygène 1,10563 on ajoute la demi-densité de l'azote 0,48565, la somme 1,59128 s'approche beaucoup de la densité de l'acide hypo-azotique donnée par l'expérience. Un volume de cet acide contient donc 1 volume d'oxygène et un demi-volume d'azote.

L'équivalent de l'acide hypo-azotique, représenté par 4 volumes, est donc formé de 4 volumes d'oxygène et de 2 volumes d'azote ; par suite sa formule est AzO^4.

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide hypo-azotique dans les laboratoires en chauffant jusqu'au rouge l'azotate de plomb, qui se décompose alors en oxygène, en oxyde de plomb, et en acide hypo-azotique :



$$PbO,AzO^5 = AzO^4 + PbO + O.$$

On commence par dessécher complétement l'azotate de plomb, qui retient toujours de l'eau interposée entre ses cristaux.

On introduit ce sel dans une cornue de verre lutée ou de grès, qui communique avec un récipient de verre entouré d'un mélange réfrigérant : c'est dans le récipient que l'acide se condense sous la forme d'un liquide jaune orangé.

Mais, quelque soin qu'on prenne, il est presque impossible de dessécher complétement l'azotate de plomb; aussi l'acide hypo-azotique obtenu par cette méthode reste-t-il toujours liquide, et ne peut-il jamais cristalliser à une température de — 9° comme l'acide anhydre.

Pour obtenir l'acide hypo-azotique entièrement pur, on fait rendre, dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, de l'oxygène et du deutoxyde d'azote desséchés complétement au moyen de tubes contenant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre. On voit alors se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypo-azotique, qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans l'appareil. Lorsque la température s'élève au-dessus de — 9°, ces cristaux entrent en fusion et ne reprennent plus l'état solide, même à — 17°. (M. Péligot.)

ACIDE AZOTEUX. AzO^3.

Az.	175	36,84	2 vol.
O^3.	300	63,16	3 vol.
	475	100,00	

Cet acide existe en combinaison avec les bases; sa composition a été établie nettement par Gay-Lussac, mais jusqu'à présent l'acide azoteux n'a pas été obtenu pur à l'état de liberté. On ne le connaît que mélangé avec d'autres composés nitreux.

Propriétés.

Lorsqu'on fait passer un courant de bi-oxyde d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi à plusieurs degrés au-dessous de zéro, on obtient un liquide bleu distillant à — 2°, qui paraît être de l'acide azoteux. (M. Persoz.)

L'acide azoteux est très peu stable, et se décompose sous l'influence de l'eau en acide azotique et en deutoxyde d'azote : $3\,AzO^3 = AzO^5 + 2\,AzO^2$.

Cet acide est absorbé intégralement par les bases, et donne des azotites qui dégagent des vapeurs rutilantes sous l'influence des acides.

Les sulfites alcalins absorbent l'acide azoteux, et produisent une série de sels que l'on a nommés *sels sulfazotés.* (Fremy.)

Analyse.

Lorsqu'on met en présence d'une dissolution alcaline 4 volumes de deutoxyde d'azote et 1 volume d'oxygène, l'absorption de ces gaz est complète, et il se forme un azotite alcalin.

4 volumes de deutoxyde d'azote contenant 2 volumes d'azote et 2 volumes d'oxygène, il résulte de là que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

L'analyse des azotites, et particulièrement celle de l'azotite d'argent, démontre d'ailleurs que l'équivalent de l'acide azoteux est représenté par AzO^3.

Modes de formation.

L'acide azoteux se forme lorsqu'on fait passer du deutoxyde d'azote dans de l'acide hypo-azotique refroidi au-dessous de zéro.

Il se produit encore dans la décomposition de l'acide hypo-azotique en présence des bases ; dans la calcination de certains azotates, qui dégagent 2 équivalents d'oxygène en se changeant en azotites; dans l'action du plomb sur l'azotate de plomb : ce métal s'empare alors d'une partie de l'oxygène de l'acide azotique.

L'acide azotique chauffé avec certaines matières organiques, telles que l'amidon, donne naissance à un gaz orangé, qu'on a considéré comme de l'acide azoteux, mais qui paraît être un mélange de cet acide et d'acide hypo-azotique.

Le liquide bleu indigo qu'on obtient en condensant par le froid un mélange humide d'acide hypo-azotique et de bi-oxyde d'azote paraît être un composé défini ayant pour formule Az^2O^7 et correspondant aux acides permanganique et perchromique. Ce liquide, au lieu de s'unir directement à l'acide sulfurique monohydraté, comme l'acide azoteux pur, se décompose instantanément en acide hypo-azotique et en acide azoteux, qui forment avec l'acide sulfurique des cristaux d'acide *azotosulfurique*. Ce dédoublement a lieu d'après l'équation suivante :



$$Az^2O^7 = AzO^4 + AzO^3. \quad \text{(Barreswil.)}$$

En résumé, toutes les observations faites jusqu'à ce jour tendent à démontrer que l'acide azoteux n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté, ce qui tient sans doute à sa grande altérabilité.

DEUTOXYDE D'AZOTE, OU BI-OXYDE D'AZOTE. AzO^2.

Az.	175	46,67	. . . . .	2 vol.
O^2.	200	53,33	. . . . .	2 vol.
	375	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Propriétés.

Le deutoxyde d'azote est gazeux, incolore, peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que le vingtième de son volume à la température de 15°.

Soumis à une température très basse, et à une pression de près de 35 atmosphères, le deutoxyde d'azote ne s'est pas liquéfié. (M. Faraday.)

Sa densité est égale à 1,039.

On ne connaît ni son odeur, ni sa saveur; en effet, lorsqu'on veut le sentir ou le goûter, il agit immédiatement sur l'air qui le transforme en acide hypo-azotique.

Le deutoxyde d'azote devient *rutilant* au contact de l'air, absorbe la moitié de son volume d'oxygène, et se transforme en acide hypo-azotique; cette propriété permet de distinguer sur-le-champ le deutoxyde d'azote de tous les autres gaz. Ce composé se comporte comme un corps neutre; mais les vapeurs rutilantes qu'il donne au contact de l'air ont une réaction fortement acide : pour le prouver, on fait passer un peu de teinture de tournesol dans une éprouvette placée sur le mercure et remplie de bi-oxyde d'azote; la liqueur reste bleue, mais elle rougit aussitôt qu'on introduit une bulle d'air dans l'éprouvette.

En présence de la potasse, le bi-oxyde d'azote n'absorbe que le quart de son volume d'oxygène et forme de l'azotite de potasse.

Le deutoxyde d'azote, se transformant à l'air en acide hypo-azotique, qui est corrosif, exerce une action très vive sur l'économie animale. Il est impropre à la respiration et à la combustion; cependant quelques corps très avides d'oxygène, comme le phosphore, peuvent brûler dans le deutoxyde d'azote, quand ils sont préalablement enflammés. Un morceau de soufre en combustion que l'on plonge dans un flacon rempli de ce gaz s'y éteint complétement. Un charbon allumé s'éteint aussi dans le deutoxyde d'azote.

Lorsqu'on fait passer du deutoxyde d'azote sur du charbon chauffé au rouge, il se forme de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

Le deutoxyde d'azote décompose partiellement l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré; il se produit de l'acide hypo-azotique et il se dépose du soufre ou du phosphore.

Le deutoxyde d'azote est décomposé en azote et en acide azotique par une série d'étincelles électriques. Il n'est pas décomposé par la chaleur rouge.

Un mélange de deutoxyde d'azote et d'hydrogène peut s'enflammer et brûle avec une flamme verte ; si l'on fait passer ce mélange sur de la mousse de platine, ou sur du peroxyde de fer chauffé (M. Reiset), il se produit de l'eau et de l'ammoniaque.

Le deutoxyde d'azote saturé de vapeur de sulfure de carbone brûle avec une flamme très éclatante.

L'étincelle électrique enflamme avec détonation un mélange de 5 volumes de deutoxyde d'azote et 4 volumes de gaz ammoniac.

Le deutoxyde d'azote est absorbé par les sels de fer au minimum et les colore en brun ; cette propriété est mise à profit dans l'analyse pour séparer le deutoxyde d'azote des autres gaz. La quantité de deutoxyde d'azote absorbée est égale à la moitié de l'oxygène contenu dans le protoxyde de fer (M. Péligot). Quand on traite par la potasse caustique une dissolution de sulfate de protoxyde de fer saturée de bi-oxyde d'azote, on obtient un dégagement d'ammoniaque ; le protoxyde de fer, précipité par la potasse, décompose l'eau, et l'hydrogène naissant produit de l'ammoniaque avec le deutoxyde d'azote. (MM. Fordos et Gélis.)

Lorsqu'on fait arriver du deutoxyde d'azote dans une série de flacons contenant de l'acide azotique, on obtient des liqueurs présentant les différentes teintes que nous avons indiquées en parlant de la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide azotique. Ce phénomène s'explique facilement, car l'acide azotique transforme le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique :



$$AzO^2 + 2AzO^5 = 3AzO^4.$$

Un mélange de 4 volumes de bi-oxyde d'azote et de 2 volumes d'acide sulfureux qu'on abandonne au contact de l'eau se change peu à peu en acide sulfurique et en protoxyde d'azote. Ce mélange est absorbé par les alcalis avec lesquels il forme des nitrosulfates. (Pelouze.)

Le bi-oxyde d'azote est absorbé par un certain nombre d'acides hydratés : tels sont les acides phosphorique, arsénique, tartrique, acétique. Il se forme dans ces réactions des combinaisons particulières que l'eau décompose en dégageant du bi-oxyde d'azote (M. Reinsch). Dans l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et humide sur le bi-oxyde d'azote, il paraît se produire une certaine quantité de chlorure d'azote.

Analyse.

Si l'on chauffe un fragment de potassium ou de sulfure de baryum dans une cloche courbe contenant un volume connu de bi-oxyde d'azote, ce volume est réduit à moitié et le résidu est de l'azote pur.

La demi-densité de l'azote 0,48565, ajoutée à la demi-densité de l'oxygène 0,55281, donne le nombre 1,03846 qui se confond presque avec la densité du deutoxyde d'azote trouvée par l'expérience.

Ce gaz est donc formé de volumes égaux d'oxygène et d'azote unis sans condensation. La formule AzO^2 représente 4 volumes.

La composition en centièmes du deutoxyde d'azote est la suivante :

Azote.	46,67
Oxygène	53,33
	100,00

Préparation.

On prépare le deutoxyde d'azote en dissolvant à froid du cuivre dans de l'acide azotique étendu, marquant 17° à l'aréomètre de Baumé :



$$4(AzO^5,HO) + 3Cu = 3(CuO,AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

Si l'acide azotique était trop concentré, le deutoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de protoxyde d'azote et de vapeurs rutilantes.

Le mercure et l'argent traités par l'acide azotique faible produisent du deutoxyde d'azote très pur.

Pour préparer le deutoxyde d'azote, on introduit de la tournure de cuivre dans un flacon à deux tubulures ; on ajuste à l'une de ces tubulures un tube de dégagement, et à l'autre un tube à entonnoir : on remplit aux deux tiers le flacon d'eau ordinaire, et l'on y verse quelques grammes d'acide azotique au moyen du tube à entonnoir. La réaction commence presque aussitôt ; il se dégage des bulles de deutoxyde d'azote, qui se changent en acide hypo-azotique dès qu'elles se trouvent en contact avec l'air que contient le flacon ; on ne commence à recueillir le gaz que lorsque tout l'air du flacon a été chassé.

On peut obtenir encore le bi-oxyde d'azote en dissolvant 3 parties de fer dans un excès d'acide chlorhydrique, et faisant bouillir la dissolution avec 1 partie d'azotate de potasse :



$$6FeCl + KO,AzO^5 + 4HCl = 4HO + 3Fe^2Cl^3 + KCl + AzO^2. \text{ (Pelouze.)}$$

PROTOXYDE D'AZOTE. AzO.

Az.	175	63,67	2 vol.
O.	100	36,33	1 vol.
	275	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

Ce corps a été découvert en 1776 par Priestley.

Propriétés.

Le protoxyde d'azote est gazeux à la température ordinaire, mais il n'est pas permanent. M. Faraday, en le soumettant à la double influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, a pu non seulement le liquéfier, mais encore le solidifier. A la température de 0°, il se liquéfie sous une pression de 30 atmosphères.

M. Natterer obtint ensuite de plus grandes quantités de protoxyde d'azote liquéfié et solidifié, en comprimant le gaz dans le réservoir d'un fusil à vent. Il opéra par le même procédé la liquéfaction de l'acide carbonique et de plusieurs autres gaz.

M. Bianchi a construit, sur les indications de M. Dumas, un appareil qui permet d'effectuer, sur une plus grande échelle, toutes les liquéfactions de gaz obtenues par d'autres méthodes.

Cet appareil, avec tous ses accessoires, est représenté planche XII. La figure 1 est une vue de face, et la figure 2 une vue de profil. Les figures 3 et 3 *bis* donnent les détails de la pompe de compression et du réservoir.

Le gaz arrive par la tubulure T (fig. 3) dans le corps de pompe AB, qui est un cylindre parfaitement régulier, en fer de canon de fusil. Un piston P, formé d'un cuir embouti, se meut dans ce corps de pompe; il est porté par une tige rodée d'acier PQ, qui passe dans une boîte à cuir K. Cette tige reçoit un mouvement rectiligne alternatif par l'intermédiaire de l'excentrique R et du volant à manivelle V (fig. 1 et 2); elle est maintenue dans une direction verticale invariable par le chariot de bronze C, qui glisse entre les deux règles de fer FF, fixées aux deux montants verticaux de bois ZZ. La partie supérieure du corps de pompe porte une soupape sphérique à ressort S (fig. 3), dont les détails sont donnés par la figure 3 *bis*, et qui s'ouvre de l'extérieur à l'intérieur du réservoir M. Ce réservoir a une capacité de 700 centimètres cubes; il est réuni par un fort pas de vis au corps de pompe AB; il est de fer forgé et peut résister à une pression de 600 à 700 atmosphères. Comme le fer peut colorer certains gaz liquéfiés, et notamment le protoxyde d'azote, le réservoir est revêtu intérieurement d'une enveloppe de cuivre. Lorsqu'on veut donner

issue au gaz liquéfié, il suffit de desserrer la vis d'acier Y : cette vis est terminée par une pointe conique qui ferme exactement un orifice pratiqué à la partie supérieure du réservoir ; quand la vis est soulevée, le liquide s'échappe par cet orifice et par la tubulure latérale X.

Quand on opère sur le protoxyde d'azote, le piston P ne peut être enduit d'un corps gras qui s'enflammerait au contact du gaz comprimé ; le cuir est humecté avec de l'eau. La partie inférieure du corps de pompe est entourée d'un réservoir de laiton L, dans lequel on fait circuler un courant d'eau froide arrivant du vase D, entrant dans le réservoir par la tubulure N (fig. 1), et sortant par un petit tube, contourné en hélice, qui vient arroser la tige du piston à l'entrée de la boîte à cuir. Ces précautions ont pour but de diminuer l'échauffement produit par le frottement et la compression. La partie supérieure du corps de pompe et le réservoir sont entourés d'un manchon G, de cuivre rouge, que l'on remplit de glace.

Pour liquéfier le protoxyde d'azote au moyen de cet appareil, on produit le gaz à la manière ordinaire, en décomposant l'azotate d'ammoniaque par la chaleur. 300 litres de gaz donnent 400 grammes de liquide. Il faut avoir soin de dessécher le protoxyde d'azote en le faisant passer dans des flacons remplis de ponce sulfurique ou de chlorure de calcium ; sans cette précaution, l'eau entraînée par le gaz pourrait se congeler dans le réservoir et entraver le jeu de la soupape. Des sacs imperméables, faits de tissu de caoutchouc, sont d'un usage commode pour renfermer le gaz destiné à des expériences de ce genre (fig. 1).

Le gaz liquéfié est reçu dans des tubes minces fermés à un bout, de 3 à 4 centimètres de diamètre et de 10 à 15 centimètres de long. Chacun de ces tubes est ajusté, au moyen d'un bouchon fermant hermétiquement, dans le col d'un flacon qui contient de la ponce sulfurique (fig. 4); sans cette précaution, l'humidité de l'air se condenserait à la surface du verre, et la couche de givre ainsi formée empêcherait de voir dans l'intérieur du tube. Le réservoir M étant détaché de la pompe de compression, on l'incline, comme le montre la figure 4, en faisant pénétrer dans l'intérieur du tube la tubulure X. En desserrant la vis Y, le liquide s'échappe en se solidifiant d'abord, mais bientôt il se rassemble au fond du tube en conservant l'état liquide.

Le protoxyde d'azote liquéfié est incolore, très mobile et d'une transparence parfaite. Il s'évapore assez lentement à la température ordinaire ; on peut le conserver à l'état liquide pendant une demi-heure, dans un verre ou dans un tube comme celui de la figure 4. Le protoxyde d'azote liquide produit, en s'évaporant, un froid beaucoup plus grand que l'acide carbonique liquide. En effet, lorsqu'on met dans du protoxyde d'azote liquéfié un tube qui contient un mélange d'éther et d'acide carbonique

solide, qui, en s'évaporant, peut, comme on le sait, solidifier le mercure, ce mélange fait à l'instant même bouillir le protoxyde d'azote liquide, comme le ferait un vase rempli d'un liquide chaud (M. Faraday). Mais un mélange d'éther, d'acide carbonique solide et de protoxyde d'azote liquide produit un froid considérable lorsqu'on l'évapore dans le vide. A cette température, l'alcool devient assez visqueux pour qu'on puisse renverser le tube qui le contient sans qu'il s'écoule (M. Despretz). Le protoxyde d'azote liquide, placé dans une capsule de platine incandescente (pl. XII, fig. 6), prend l'*état sphéroïdal* et se volatilise plus lentement qu'à la température ordinaire. (M. Despretz.)

Quand on évapore dans le vide du protoxyde d'azote liquide placé dans une capsule métallique, une partie du liquide se solidifie sous forme de neige, et une autre partie sous forme de cristaux transparents (pl. XII, fig. 7). Si l'on place dans le liquide qui s'évapore dans le vide un petit tube fermé aux deux bouts, contenant du protoxyde d'azote liquide, on obtient ce corps sous la forme d'une masse solide parfaitement transparente. Le protoxyde d'azote liquéfié ou solidifié attaque profondément la peau et produit sur elle le même effet qu'une forte brûlure.

L'eau se congèle subitement au contact du protoxyde d'azote liquide, en produisant une évaporation instantanée et même une explosion qui deviendrait dangereuse si l'on opérait sur une quantité un peu considérable.

L'éther et l'alcool se mêlent, sans se congeler, avec le protoxyde d'azote liquide; les acides sulfurique et azotique concentrés prennent immédiatement l'état solide.

Le potassium, le charbon, le soufre, le phosphore, l'iode, à la température ordinaire, se conservent sans altération au contact du protoxyde d'azote liquéfié. Mais un charbon enflammé, projeté dans ce liquide, le surnage et brûle avec un vif éclat. Le mercure tombe au fond du liquide et se prend immédiatement en masse ; de sorte qu'on peut opérer dans un même tube la congélation du mercure et la combustion vive du charbon (pl. XII, fig. 5). Le mercure et les autres métaux produisent, au contact du protoxyde d'azote liquide, le bruit d'un fer rouge plongé dans l'eau.

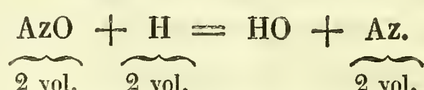
Le protoxyde d'azote à l'état gazeux est incolore, inodore, d'une saveur légèrement sucrée. Sa densité est 1,5269. Il est propre à la combustion ; une allumette presque éteinte que l'on plonge dans ce gaz se rallume, mais avec moins de vivacité que dans l'oxygène.

Le protoxyde d'azote ne peut pas entretenir la respiration d'une manière continue, mais quelques animaux peuvent vivre pendant plusieurs heures dans une atmosphère de ce gaz. Introduit dans les organes respiratoires, il produit une sorte d'ivresse caractérisée par une gaieté extraordinaire, ce qui lui fait donner le nom de *gaz hilarant*.

Le protoxyde d'azote soumis à l'action de la chaleur rouge se décompose nettement en oxygène et en azote. (MM. Favre et Silbermann.)

Un mélange de protoxyde d'azote et d'hydrogène détone sous l'influence de la chaleur et de l'électricité, en produisant de l'eau et de l'azote.

On reconnaît que dans cette réaction 2 volumes de protoxyde d'azote absorbent 2 volumes d'hydrogène, et qu'il reste 2 volumes d'azote :



$$\underbrace{AzO}_{2\ vol.} + \underbrace{H}_{2\ vol.} = HO + \underbrace{Az.}_{2\ vol.}$$

2 volumes de protoxyde d'azote contiennent donc 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'azote.

Le protoxyde d'azote entretient la combustion du charbon, du soufre, du phosphore, etc.; mais ces combustions, plus vives que dans l'air, sont moins brillantes que dans l'oxygène pur.

L'eau dissout la moitié de son volume de protoxyde d'azote; l'alcool en dissout une fois et demie son volume.

Analyse.

Si l'on chauffe 1 volume de protoxyde d'azote avec du potassium, l'oxygène est absorbé, et il reste 1 volume d'azote.

En retranchant de la densité du protoxyde d'azote la densité de l'azote, on trouve pour reste un nombre qui se rapproche beaucoup de la demi-densité de l'oxygène :

1,5269 = densité du protoxyde d'azote;
0,9713 = densité de l'azote.

0,5546 = demi-densité de l'oxygène.

1 volume de protoxyde d'azote est donc formé de 1 volume d'azote et d'un demi-volume d'oxygène.

On peut aussi analyser le protoxyde d'azote de la manière suivante. On introduit dans un eudiomètre 100 volumes de ce gaz et 150 volumes d'hydrogène; on fait passer une étincelle électrique; après la détonation, il reste 150 volumes de gaz qu'on mélange avec 50 volumes d'oxygène pur. On fait passer une étincelle, les 200 volumes sont réduits à 125; les 75 autres ayant formé de l'eau, les $\frac{2}{3}$, ou 50 volumes, représentent la quantité d'hydrogène que contenait le mélange de 150 volumes; le reste, c'est-à-dire 100 volumes, est donc la quantité d'azote qui existe dans 100 volumes de protoxyde d'azote. La première combustion a employé 100 volumes d'hydrogène qui ont produit de l'eau avec 50 volumes d'oxygène; cette quantité d'oxygène est donc celle qui est contenue dans 100 volumes de protoxyde d'azote.

La formule du protoxyde d'azote, AzO, qui représente l'équivalent du gaz, correspond à 2 volumes. On tire des données précédentes la composition en centièmes du protoxyde d'azote :

Az.	=	63,64
O	=	36,36
AzO	=	100,00

Le protoxyde d'azote, étant le premier degré de combinaison de l'azote avec l'oxygène, peut servir à fixer l'équivalent de l'azote par la proportion suivante :

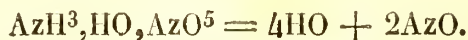
$$36,36 : 63,64 :: 100 : x.$$
$$x = 175.$$

Cet équivalent a déjà été déduit précédemment de la composition de l'acide azotique.

Préparation.

Dans l'action de l'acide azotique sur certains métaux, sur le zinc, par exemple, il se produit du protoxyde d'azote plus ou moins mélangé de deutoxyde ; on pourrait ramener celui-ci à l'état de protoxyde en laissant le gaz en contact avec de la limaille de zinc humectée.

On prépare ordinairement le protoxyde d'azote en soumettant l'azotate d'ammoniaque à l'action d'une chaleur graduée ; ce sel entre en fusion et se décompose ensuite de la manière la plus nette en protoxyde d'azote et en eau :


$$AzH^3,HO,AzO^5 = 4HO + 2AzO.$$

L'expérience se fait dans une petite cornue de verre, dans laquelle on introduit quelques grammes d'azotate d'ammoniaque ; le gaz est recueilli sur l'eau, ou mieux sur une dissolution saturée de sel marin, qui en dissout moins que l'eau pure.

Si la décomposition était conduite trop rapidement, le protoxyde d'azote serait mêlé d'azote, de bi-oxyde d'azote ou de vapeurs rutilantes, et le dégagement de gaz se ferait avec une rapidité qui pourrait déterminer une détonation.

Quand on veut préparer du protoxyde d'azote très pur, on le lave d'abord dans une dissolu tion de potasse, qui retient le chlore provenant du chlorhydrate d'ammoniaque que renferme souvent l'azotate, puis dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, qui absorbe le deutoxyde d'azote.

L'azotate d'ammoniaque, chauffé avec du platine divisé, ne se décompose plus en eau et en protoxyde d'azote ; il se change entièrement, vers 160°, en eau, en acide azotique et en azote :


$$5(AzH^3,HO,AzO^5) = 2AzO^5 + 8Az + 20HO. \text{ (MM. Millon et Reiset.)}$$

L'azotate d'ammoniaque, chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, peut se décomposer, comme par la chaleur, en eau et en protoxyde d'azote. Toutefois cette réaction ne fournit jamais un gaz pur. (Pelouze.)

COMBINAISON DE L'AZOTE AVEC L'HYDROGÈNE.

AMMONIAQUE. AzH^3.

Az.	175,00	82,36	2 vol.
H^3.	37,50	17,64	6 vol.
	212,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

L'ammoniaque est la seule combinaison connue de l'azote avec l'hydrogène. Ce composé se comporte comme une base très énergique ; il forme, avec les acides, une série de sels bien définis dont nous parlerons après avoir fait l'histoire des sels de potasse et de soude.

Propriétés.

L'ammoniaque est un gaz incolore, d'une odeur vive et pénétrante tout à fait caractéristique.

Sa densité est égale à 0,596. Il est impropre à la respiration et à la combustion : une bougie plongée dans ce gaz s'éteint immédiatement. Il n'est pas combustible dans l'air atmosphérique, mais lorsqu'on le fait dégager par un tube effilé à son extrémité, dans une cloche pleine d'oxygène, on peut l'enflammer ; il brûle alors avec une flamme jaune.

Le gaz ammoniac n'est pas permanent. Il prend l'état liquide quand on l'expose au froid produit par l'évaporation de l'acide sulfureux. (M. Bussy.)

On peut liquéfier le gaz ammoniac par une autre méthode qui consiste à introduire quelques grammes de chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac dans un tube en U, fermé à un bout et de verre très résistant ; on scelle ensuite à la lampe l'extrémité ouverte. On chauffe légèrement le chlorure d'argent ammoniacal contenu dans l'une des branches du tube ; il se dégage de l'ammoniaque qui se liquéfie par sa propre pression et vient se réunir dans l'autre branche, qui est entourée d'un mélange réfrigérant. Lorsqu'on cesse de chauffer le chlorure d'argent et de refroidir le gaz

liquéfié, l'ammoniaque est absorbée de nouveau par le chlorure d'argent, de sorte que le même tube peut servir à répéter indéfiniment l'expérience. La densité du gaz ammoniac liquéfié est 0,76. On peut solidifier l'ammoniaque en l'exposant au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'ammoniaque solide est blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide ; son odeur est faible, parce que, à cette basse température, la tension de sa vapeur n'est pas considérable. (M. Faraday.)

Le gaz ammoniac réagit comme un alcali sur le papier rouge de tournesol et sur le sirop de violettes. Cette propriété, qui n'appartient à aucun autre fluide élastique, sert à le caractériser : aussi lui donne-t-on le nom d'*alcali volatil*. On reconnaît en général l'ammoniaque à trois caractères : 1° à son odeur ; 2° à son alcalinité ; 3° aux fumées blanches de chlorhydrate d'ammoniaque qu'elle produit au contact d'un tube de verre trempé dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer de l'ammoniaque à travers un tube rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge, elle est en partie décomposée et donne naissance à de l'azote et à de l'hydrogène qui se trouvent dans le rapport de 1 volume d'azote à 3 volumes d'hydrogène ; cette décomposition est plus facile si l'on introduit dans le tube de porcelaine une petite quantité de platine. Le platine ne subit dans ce cas aucune altération.

On peut aussi décomposer l'ammoniaque en la soumettant à l'action d'une série d'étincelles électriques.

L'ammoniaque est un des gaz les plus solubles dans l'eau que l'on connaisse ; l'eau peut en dissoudre 670 fois son volume. Si l'on met en contact avec l'eau une éprouvette remplie d'ammoniaque pure, le gaz est absorbé instantanément, et l'eau vient frapper le haut de l'éprouvette avec assez de force pour la briser. Aussi, pour faire cette expérience, faut-il avoir le soin d'envelopper l'éprouvette d'un linge, car les éclats de verre pourraient blesser l'opérateur. Un morceau de glace qu'on introduit dans une cloche remplie de gaz ammoniac absorbe rapidement ce gaz et se liquéfie aussitôt. Malgré cette grande solubilité, l'ammoniaque ne répand pas à l'air de fumées blanches, parce qu'elle ne forme pas avec l'eau de combinaison en proportion définie.

L'eau saturée de gaz ammoniac est employée dans les réactions chimiques et remplace le gaz ammoniac, qui serait plus difficile à manier.

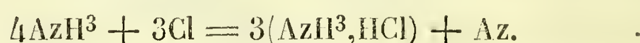
Cette dissolution, que l'on appelle souvent *ammoniaque liquide*, a pour densité 0,85 à 10°. Elle se congèle vers — 40°. Elle abandonne tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe à 60° ou qu'on l'abandonne pendant longtemps au contact de l'air : elle le perd également dans le vide.

L'ammoniaque liquide possède l'odeur du gaz ammoniac ; sa saveur est très caustique ; elle agit sur la peau avec énergie.

L'oxygène agit sur l'ammoniaque sous l'influence de l'électricité et forme de l'eau et de l'azote : $AzH^3 + O^3 = Az + 3HO$.

Un mélange de gaz ammoniac et d'oxygène se transforme en acide azotique sous l'influence de la mousse de platine légèrement chauffée : $AzH^3 + O^8 = AzO^5, 3HO$ (M. Kuhlmann).

Le chlore décompose l'ammoniaque ; si l'on fait passer dans ce gaz seulement quelques bulles de chlore, il se forme aussitôt des fumées blanches dont la production est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. Il se produit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'azote :



$$4AzH^3 + 3Cl = 3(AzH^3, HCl) + Az.$$

Le chlore décompose aussi l'ammoniaque liquide, mais alors l'action est moins énergique ; elle n'est pas accompagnée de lumière : si le chlore est en excès, l'azote qui se dégage a toujours l'odeur du chlorure d'azote. (Voy. *Préparation de l'azote.*)

Le brôme agit comme le chlore sur le gaz ammoniac.

L'iode peut, sous l'influence de la chaleur, décomposer le gaz ammoniac et produire de l'acide iodhydrique et de l'azote ; mais si l'on fait arriver un courant de gaz ammoniac sur de l'iode qu'on a préalablement refroidi, on obtient un liquide noir qui, sous l'influence de l'eau, se décompose en iodhydrate d'ammoniaque et en un corps insoluble connu sous le nom d'*iodure d'azote.* (M. Colin.)

Le soufre et le phosphore n'agissent sur le gaz ammoniac que sous l'influence de la chaleur ; les produits de ces deux réactions n'ont pas été suffisamment examinés.

Le charbon décompose le gaz ammoniac sous l'influence d'une température élevée, et produit du cyanhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène :



$$2AzH^3 + 2C = AzH^3, HC^2Az + H^2.$$

L'hydrogène qui se dégage dans cette décomposition est toujours accompagné d'une certaine quantité d'azote.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sur du potassium ou du sodium légèrement chauffés, il se forme des combinaisons dont la composition paraît correspondre aux formules AzH^2K — AzH^2Na. Dans cette réaction, un équivalent d'hydrogène se trouve éliminé. Ces combinaisons, soumises à l'action d'une forte chaleur, paraissent se décomposer en azotures de potassium et de sodium. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

Lorsqu'on fait arriver de l'ammoniaque sur du cuivre ou du fer chauffés au rouge, ce gaz se décompose en ses éléments, c'est-à-dire en 1 volume d'azote et 3 volumes d'hydrogène. Si la température n'est pas très élevée, l'azote de l'ammoniaque se combine avec les métaux. Le cuivre et le fer, maintenus au rouge naissant dans un courant de gaz ammoniac, aug-

mentent le poids d'une manière très sensible et paraissent se transformer en azotures. (Savart et M. Despretz.)

Mais si les métaux sont chauffés au rouge vif, les azotures se décomposent, et le métal soumis à l'action du gaz ammoniac n'éprouve qu'un changement dans ses propriétés physiques ; il est devenu alors gris et cassant.

L'ammoniaque liquide dissout plusieurs oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre et les protoxydes de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les oxydes alcalins et terreux paraissent être sans action sur le gaz ammoniac ; mais en faisant passer à chaud sur des oxydes métalliques réductibles par l'hydrogène un courant de gaz ammoniac, on produit de l'eau et des azotures métalliques, ou simplement de l'eau et des métaux réduits si la température est portée jusqu'au rouge.

Analyse.

Lorsqu'on décompose le gaz ammoniac par la chaleur ou par l'électricité, on reconnaît que ce gaz double de volume. Pour apprécier les quantités d'azote et d'hydrogène contenues dans le mélange gazeux, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de gaz provenant de la décomposition de l'ammoniaque avec 50 volumes d'oxygène, et l'on fait passer dans le mélange une étincelle électrique. En mesurant le résidu, on trouve qu'il est formé de 37,5 volumes.

L'absorption a donc été de 112,5. Cette absorption est due à la production d'une certaine quantité d'eau : en se reportant à la composition de l'eau qui a été établie précédemment, on reconnaît que 112,5 volumes de vapeur d'eau correspondent à 37,5 volumes d'oxygène et à 75 volumes d'hydrogène.

On voit donc déjà que 100 volumes du mélange contiennent 75 volumes d'hydrogène : pour apprécier la proportion d'azote, on met le gaz qui reste, et qui représente 37,5 volumes, en contact avec un morceau de phosphore ; il se fait une absorption de 12,5 volumes d'oxygène, et le résidu, qui est de 25 volumes, représente l'azote : ainsi les 100 volumes de mélange gazeux sont formés de 75 volumes d'hydrogène et de 25 d'azote.

Puisque l'ammoniaque, en se décomposant, a doublé de volume, 100 volumes de mélange ne représentent que 50 volumes de gaz ammoniac. On peut donc dire que 50 volumes d'ammoniaque ont donné, en se décomposant, 75 volumes d'hydrogène et 25 volumes d'azote, ou que 100 volumes d'ammoniaque sont formés de 150 volumes d'hydrogène et de 50 volumes d'azote.

On vérifie facilement cette composition par le calcul : si l'on ajoute, en effet, à la demi-densité de l'azote 0,48565, une fois et demie la densité de l'hydrogène, ou 0,10389, la somme 0,58954 doit être égale à la densité de

l'ammoniaque. Or, la densité expérimentale est 0,596 : cette densité se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre théorique. L'ammoniaque étant formée de 0,10349 d'hydrogène et de 0,48565 d'azote, on déduit la composition en centièmes de l'ammoniaque de la proportion suivante :

$$0{,}48565 + 0{,}10389 : 0{,}10389 :: 100 : x.$$
$$x = 17{,}59.$$

100 d'ammoniaque contiennent donc 17,59 d'hydrogène et 82,41 d'azote.

On détermine l'équivalent de l'ammoniaque en cherchant la quantité de ce gaz qui se combine avec 1 équivalent d'acide chlorhydrique pour former du chlorhydrate d'ammoniaque. On a reconnu que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique s'unissent à volumes égaux pour constituer le chlorhydrate d'ammoniaque. Comme l'équivalent de l'acide chlorhydrique est représenté par 4 volumes, l'équivalent de l'ammoniaque correspond aussi à 4 volumes.

L'ammoniaque est donc formée de 2 volumes d'azote et de 6 volumes d'hydrogène condensés en 4 volumes ; la formule AzH^3 représente sa composition et son équivalent, et le poids de cet équivalent est 212,5 ; en effet :

1 équivalent d'azote.	= 175,00
3 équivalents d'hydrogène.	= 37,50
1 équivalent d'ammoniaque AzH^3. . .	= 212,50

État naturel. — Modes de formation.

Un grand nombre de matières organiques contiennent de l'azote. Ces matières peuvent donner naissance à de l'ammoniaque :

1° Lorsqu'elles se décomposent spontanément ;

2° Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur ;

3° Lorsqu'on les chauffe avec un alcali hydraté, par exemple avec de l'hydrate de potasse : tout l'azote de la matière organique se dégage alors à l'état d'ammoniaque.

L'azote et l'hydrogène peuvent s'unir à l'état naissant pour produire de l'ammoniaque : ainsi, quand on fait passer simultanément un excès d'hydrogène et un composé oxygéné de l'azote sur de la mousse de platine légèrement chauffée, il se produit de l'ammoniaque (M. Kuhlmann) :



$$AzO^2 + 5H = 2HO + AzH^3.$$

Dans cette réaction, le platine agit par sa présence seule. On peut remplacer ce métal par du sesqui-oxyde de fer (M. Reiset).

Plusieurs métaux, et particulièrement l'étain, le zinc et le fer, traités

par l'acide azotique, produisent également de l'ammoniaque qui reste dans la liqueur à l'état d'azotate.

Pour expliquer la production de l'ammoniaque dans l'action de l'acide azotique sur les métaux, on peut admettre que, sous l'influence de cet acide, l'eau est décomposée et qu'il se dégage de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, réagit sur l'acide azotique et forme de l'ammoniaque : $H^8 + AzO^5 = AzH^3 + 5HO$.

Lorsqu'on introduit de l'acide azotique dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique et du zinc, et qui produit par conséquent de l'hydrogène, le dégagement de gaz cesse quelquefois complétement et l'hydrogène se combine avec l'azote de l'acide azotique pour former de l'ammoniaque qui produit de l'azotate d'ammoniaque.

L'ammoniaque prend encore naissance lorsqu'on expose le fer à l'action de l'air humide : l'eau est décomposée, son oxygène s'unit au fer pour former du sesqui-oxyde de fer, et son hydrogène produit, avec l'azote tenu en dissolution dans l'eau, de l'ammoniaque qui, se combinant avec l'acide carbonique de l'air, donne du carbonate d'ammoniaque ; aussi la rouille dégage-t-elle toujours de l'ammoniaque quand on la mêle avec de la potasse et qu'on chauffe le mélange.

Autrefois, dans les expertises judiciaires, lorsqu'on trouvait de l'ammoniaque dans la rouille formée sur des instruments qu'on supposait avoir servi à l'accomplissement d'un crime, on en concluait que cette rouille provenait de taches de sang ; mais on voit, d'après ce qui précède, que cette conclusion était inexacte, la présence d'une matière organique azotée n'étant pas nécessaire à la formation de l'ammoniaque.

Un papier rouge de tournesol humecté et placé sur une lame de fer ne tarde pas à reprendre sa couleur bleue ; cet effet paraît devoir être attribué à la production de l'ammoniaque.

Certains oxydes de fer et de manganèse naturels, quelques argiles et diverses matières terreuses contiennent de l'ammoniaque. On en trouve aussi de petites quantités dans les pluies d'orage, à l'état de carbonate ou d'azotate d'ammoniaque.

Nous avons dit qu'il existe constamment des traces d'ammoniaque dans l'air ; plusieurs chimistes pensent que les corps poreux dans lesquels on trouve de l'ammoniaque n'ont fait que condenser ce gaz.

Les sécrétions des animaux, leurs urines, leurs excréments contiennent de l'ammoniaque ou des corps, tels que l'urée, qui se transforment facilement en sels ammoniacaux.

On peut dire, en résumé, que l'hydrogène et l'azote ont une grande tendance à s'unir entre eux pour former de l'ammoniaque, et que ce composé se produit surtout avec facilité lorsque ces deux corps sortent d'une combinaison et qu'ils se rencontrent à l'*état naissant*.

Préparation.

La préparation de l'ammoniaque est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis fixes de la déplacer de ses combinaisons salines. Tous les sels ammoniacaux pourraient servir indistinctement à cette préparation ; mais on emploie de préférence le chlorhydrate d'ammoniaque, que l'on trouve en abondance dans le commerce.

On introduit dans un ballon, ou mieux dans une cornue en terre, un mélange à poids égaux de chaux vive et de sel ammoniac ; le mélange ne doit occuper que le tiers ou la moitié de la capacité du ballon : le reste est rempli de petits fragments de chaux caustique destinés à dessécher le gaz.

Le ballon porte un tube recourbé qui s'engage dans un autre tube d'un large diamètre, rempli de potasse caustique en morceaux qui retient les dernières traces d'humidité. On ne peut employer, pour dessécher l'ammoniaque, le chlorure de calcium, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités de ce gaz.

L'action de la chaux sur le sel ammoniac commence à froid ; mais elle s'arrêterait bientôt si l'on ne chauffait le ballon avec quelques charbons. Le gaz doit être recueilli sur le mercure, et l'on reconnaît qu'il est pur lorsqu'il est complétement absorbable par l'eau.

L'équation $AzH^3,HCl + CaO = HO + CaCl + AzH^3$ rend compte de l'action de la chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

On peut aussi obtenir le gaz ammoniac en faisant chauffer l'ammoniaque liquide du commerce ; il suffit d'une température peu élevée pour en dégager tout le gaz qu'elle renferme.

La dissolution d'ammoniaque (ammoniaque liquide) se prépare en recevant le gaz ammoniac, d'abord dans un flacon laveur où l'on a mis une petite quantité de lait de chaux pour absorber l'acide carbonique et les corps étrangers qui pourraient être entraînés, et ensuite dans une série de flacons qui contiennent de l'eau distillée.

Comme l'eau ammoniacale est plus légère que l'eau pure, le tube qui amène le gaz dans l'eau distillée doit plonger jusqu'au fond du flacon ; pour faciliter la dissolution de l'ammoniaque, on entoure d'eau froide les flacons condensateurs : on peut considérer la saturation comme complète quand on voit de nombreuses bulles de gaz se dégager de la dissolution ammoniacale refroidie.

On prépare l'ammoniaque, dans l'industrie, en chauffant dans un appareil distillatoire en fonte ou en fer forgé, un mélange de chaux et de différents sels ammoniacaux (carbonate, sulfate ou chlorhydrate d'ammoniaque) ; le gaz traverse une série de vases condensateurs disposés comme les flacons d'un appareil de Woulf ; les premiers retiennent des

matières étrangères ; les derniers renferment de l'eau pure dans laquelle le gaz purifié vient se dissoudre.

Usages.

L'ammoniaque est un des réactifs dont on se sert le plus souvent dans les laboratoires. On l'emploie en médecine comme caustique.

On fait souvent usage de l'ammoniaque quand on a besoin de neutraliser instantanément de grandes quantités de différents acides gazeux. C'est ainsi qu'avant de pénétrer dans une cavité remplie d'acide carbonique on y injecte de l'eau ammoniacale. Certains fourrages humides produisent chez les ruminants un accident connu sous le nom d'*empansement* ou de *météorisation ;* on administre, dans ce cas, aux animaux de l'ammoniaque étendue d'eau, afin d'absorber les acides carbonique et sulfhydrique, dont la présence détermine le gonflement de l'appareil digestif.

L'ammoniaque est employée dans plusieurs opérations de teinture.

CHLORE.

ÉQUIVALENT : Cl = 443,20.

Historique.

Schéele a découvert le chlore en 1774.

En traitant un minerai de manganèse par l'acide chlorhydrique, il isola d'abord le chlore, et constata en même temps l'existence de deux nouveaux métaux, le baryum et le manganèse : on avait confondu jusqu'alors ce dernier métal avec le fer. Trois corps simples ont donc été découverts dans un même travail par le célèbre chimiste suédois, fait inouï dans les annales de la chimie.

Schéele avait considéré le chlore comme de l'acide muriatique ou marin privé de *phlogistique*, et l'avait nommé *acide marin déphlogistiqué*.

Lavoisier vint ensuite, qui regarda le chlore comme étant formé d'acide muriatique et d'oxygène, et l'appela *acide muriatique oxygéné*.

Enfin, en 1809, Gay-Lussac et M. Thenard en France, Davy en Angleterre, reconnurent que toutes les réactions du chlore peuvent s'expliquer en considérant l'acide muriatique oxygéné comme un corps simple ; et en effet ce corps n'a jamais été décomposé.

M. Ampère lui a donné le nom de *chlore* que tous les chimistes ont adopté.

Propriétés.

Le chlore est un gaz d'un jaune verdâtre, comme l'indique son nom, tiré du mot grec χλωρὸς ; d'une odeur forte et suffocante, d'une saveur caustique, d'une densité de 2,44 ; il est impropre à la combustion : une bougie allumée que l'on plonge dans une cloche remplie de ce gaz brûle pendant quelque temps et s'éteint après avoir changé de couleur.

Le chlore est impropre à la respiration, et de plus délétère.

Quelques bulles de chlore, introduites dans les poumons, produisent une suffocation violente et peuvent même causer des lésions suivies de crachement de sang.

Le chlore n'est pas un gaz permanent ; il se liquéfie sous une pression de 5 atmosphères à la température ordinaire.

On peut obtenir du chlore liquéfié en chauffant à 33°, dans un tube fermé aux deux bouts, des cristaux formés par une combinaison du chlore avec l'eau dont nous parlerons plus loin.

Sous l'influence d'une faible élévation de température, cet hydrate de chlore se décompose et l'on trouve au fond du tube deux couches liqui-

des : la couche inférieure est du chlore liquéfié, et la couche supérieure de l'eau saturée de chlore (pl. V, fig. 9). (M. FARADAY.)

La densité du chlore liquide est égale à 1,33.

La couleur de ce corps est, comme celle du chlore gazeux, d'un jaune verdâtre : sa tension est considérable ; à 15° elle est de 4 atmosphères, aussi ne peut-on le conserver que dans des vases bien fermés et suffisamment résistants.

Du chlore sec que l'on fait passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, se liquéfie très rapidement.

Le chlore est soluble dans l'eau. 1 volume de ce liquide en prend 3,04 à 8° ; c'est à ce terme que la solubilité de ce gaz est à son maximum. Cette solubilité diminue rapidement avec la température : à 50°, elle n'est plus que 1,09 ; lorsqu'on fait bouillir la dissolution de chlore ou lorsqu'on y fait passer rapidement un courant d'air, elle perd tout le chlore qu'elle contient. Cette dissolution est d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore et présente toutes les propriétés du chlore gazeux ; elle est employée dans les laboratoires de préférence au chlore, parce qu'elle peut être maniée plus facilement. Il ne faut pas la préparer à une température trop basse, parce que le pouvoir dissolvant de l'eau diminue rapidement par le refroidissement à partir de + 8° ; et à 0°, l'eau ne dissout plus qu'une fois et demie environ son volume de chlore.

On doit conserver à l'abri de la lumière la dissolution du chlore, attendu qu'elle se décompose sous l'influence de la radiation solaire. Le chlore réagissant sur les éléments de l'eau, se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et dégage de l'oxygène. Lorsque la dissolution de chlore est exposée directement aux rayons solaires, il se forme de l'acide hypochloreux, dont on peut constater la présence avec le chlorure de plomb ou le chlorure de manganèse qui forment de l'acide plombique ou du peroxyde de manganèse ; mais l'acide hypochloreux est bientôt décomposé par l'acide chlorhydrique qui se forme en même temps (M. Millon). Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide perchlorique dans l'action du chlore sur l'eau.

La dissolution de chlore est enfermée dans des flacons en verre bleu ou en verre ordinaire entourés de papier noir afin d'éviter sa décomposition par la lumière solaire directe ou diffuse.

En refroidissant à la température de 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro une dissolution de chlore saturée à + 8°, on la voit bientôt abandonner des cristaux d'hydrate de chlore d'un blanc jaunâtre, dont la forme paraît être celle d'un octaèdre allongé à base rhomboïdale.

Cet hydrate est formé de 28 parties de chlore et de 72 parties d'eau, ce qui correspond à la formule Cl,10HO. Il a été appliqué par M. Faraday à la préparation du chlore liquide.

Dans la préparation de l'hydrate de chlore, il faut éviter que la tempé-

rature ne s'abaisse au-dessous de zéro; la dissolution de chlore se congelant presque avec la même facilité que l'eau pure, les cristaux d'hydrate de chlore pourraient alors être mêlés de glace.

Le chlore a pour l'hydrogène une grande affinité.

Ces deux gaz restent sans action l'un sur l'autre quand ils sont mélangés et conservés à l'abri de la lumière et à la température ordinaire : soumis à l'influence de l'électricité, de la chaleur ou de la radiation solaire, ils se combinent immédiatement en faisant entendre une détonation violente. Une lumière artificielle, celle d'une bougie par exemple, peut aussi déterminer la combinaison du chlore et de l'hydrogène. (M. Draper.)

Cette combinaison produit de l'acide chlorhydrique, qui résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène sans condensation : ainsi 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène donnent 4 volumes d'acide chlorhydrique. 1 gramme d'hydrogène en se transformant en acide chlorhydrique, dégage 23783 unités de chaleur ; lorsque la même quantité d'hydrogène se combine avec l'oxygène pour former de l'eau, elle produit 34462 unités de chaleur. (MM. Favre et Silbermann.)

A la lumière diffuse, le chlore et l'hydrogène s'unissent lentement et sans détonation. Mais un mélange de ces deux gaz se conserve indéfiniment dans un lieu obscur.

Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène ; les rayons violets ont seuls cette propriété ; aussi peut-on exposer à la lumière directe un mélange de chlore et d'hydrogène contenu dans des vases de verre coloré en rouge, en jaune ou en vert, sans qu'il y ait combinaison.

Quand le chlore sec a été exposé à la radiation solaire pendant quelque temps, il possède des affinités chimiques plus énergiques ; il se combine avec l'hydrogène à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. (M. Draper.)

Le chlore agit non seulement sur l'hydrogène libre, mais encore sur un très grand nombre de composés hydrogénés. Ainsi, lorsqu'on fait passer du chlore humide dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'eau se décompose et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.

Sous l'influence de la radiation solaire et de la chaleur, le chlore peut donc enlever de l'hydrogène à l'eau pour former de l'acide chlorhydrique. Il agit de la même manière sur certaines matières organiques et s'empare de leur hydrogène. Cette réaction du chlore devient surtout évidente lorsqu'elle s'exerce sur une matière colorante.

Aucune matière colorante de nature organique ne résiste à l'action du chlore; il détruit la teinture de tournesol, l'indigo, l'encre ordinaire, qui a pour base le tannate de sesquioxyde de fer ; quand un papier écrit a été blanchi par l'eau de chlore, les caractères conservent une faible teinte

jaunâtre, à peine visible, qui est due à l'oxyde de fer ; ils reparaîtraient en bleu si l'on plongeait le papier dans une dissolution de cyanoferrure de potassium. On peut enlever complétement l'oxyde de fer par des lavages à l'acide chlorhydrique faible. Le chlore n'agit pas sur l'encre de Chine et sur l'encre d'imprimerie qui ont pour base le charbon.

Les propriétés décolorantes du chlore ont été appliquées par Berthollet au blanchiment des toiles de coton et de lin.

Lorsque le chlore agit sur une matière colorante, on peut admettre que l'hydrogène est enlevé; mais il arrive aussi quelquefois que le chlore détermine l'oxydation des matières soumises à son action. Le chlore décompose alors l'eau pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène se trouvant à l'état naissant se porte sur la matière colorante pour la détruire ou la modifier.

Le chlore pourra donc être employé tantôt comme agent d'oxydation, tantôt comme agent de déshydrogénation.

Un corps hydrogéné, après avoir été soumis à l'action du chlore, retient souvent du chlore au nombre de ses éléments, et l'hydrogène qui s'est combiné avec le chlore pour former de l'acide chlorhydrique se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore. Ce phénomène porte le nom de *substitution* et sera examiné avec détail dans la Chimie organique. (Voy. *Généralités sur les matières organiques.*)

L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique son action sur les miasmes et les matières organiques en décomposition.

L'odeur que répandent certaines substances en putréfaction est due à la présence d'une combinaison d'hydrogène et de soufre, appelée *acide sulfhydrique*, que le chlore décompose.

Le chlore est donc employé pour désinfecter les substances qui dégagent de l'acide sulfhydrique. De plus, cet acide étant éminemment délétère, on se sert du chlore pour combattre les asphyxies produites par l'acide sulfhydrique.

Le chlore n'agit pas seulement sur les substances hydrogénées ; il se combine encore avec plusieurs corps simples, tels que le potassium, l'arsenic, l'antimoine, etc., qui s'enflamment lorsqu'on les réduit en poudre fine et qu'on les projette dans un flacon rempli de chlore.

Un fil de cuivre chauffé à son extrémité, que l'on plonge dans un flacon contenant du chlore gazeux, y brûle complétement en se transformant en chlorure de cuivre. Une feuille très mince de clinquant, pareille à celles qu'on emploie pour les fausses dorures, devient incandescente au contact du chlore gazeux.

Un morceau de phosphore placé dans une petite coupelle, et préalablement enflammé, brûle avec une flamme verdâtre quand on l'introduit dans un flacon plein de chlore. Un fil de fer chauffé peut aussi brûler dans le chlore.

Préparation du chlore.

Le chlore se retire de l'acide chlorhydrique ou des chlorures; nous décrirons d'abord sa préparation au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est formé de 1 équivalent de chlore et de 1 équivalent d'hydrogène : sa formule est HCl.

Tous les corps qui en agissant sur cet acide tendent à s'emparer de l'hydrogène, mettent le chlore en liberté : on emploie ordinairement le peroxyde de manganèse pour préparer le chlore.

En faisant réagir sur 2 équivalents d'acide chlorhydrique 1 équivalent de peroxyde de manganèse, les 2 équivalents d'hydrogène de l'acide se combinent avec les 2 équivalents d'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, et 2 équivalents de chlore se trouvent mis en liberté; 1 seul de ces équivalents se dégage, et l'autre se porte sur le manganèse pour constituer du chlorure de manganèse.

Cette réaction se représente par la formule suivante :



$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

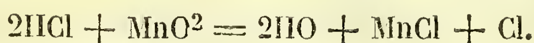
Lorsqu'on se propose de retirer le chlore d'un chlorure, on opère ordinairement sur le chlorure de sodium.

Le chlorure de sodium que l'on soumet à l'action de l'acide sulfurique hydraté, se transforme en sulfate de soude et en acide chlorhydrique :



$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

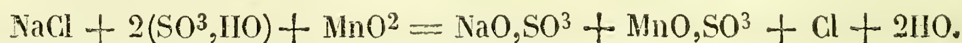
Si cet acide chlorhydrique est en présence du peroxyde de manganèse, il pourra, comme nous l'avons dit précédemment, dégager du chlore :



$$2HCl + MnO^2 = 2HO + MnCl + Cl.$$

On comprend donc qu'un mélange de sel marin, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse produise un dégagement de chlore.

On peut également admettre que, dans la réaction précédente, la moitié de l'oxygène du bi-oxyde de manganèse se porte directement sur le sodium :



$$NaCl + 2(SO^3,HO) + MnO^2 = NaO,SO^3 + MnO,SO^3 + Cl + 2HO.$$

Le chlore peut être obtenu à l'état gazeux ou en dissolution.

Pour préparer le chlore gazeux, on emploie l'appareil suivant (pl. V, fig. 10) :

A représente un ballon contenant le mélange qui produit le chlore; le col du ballon porte un bouchon percé de deux trous : dans l'un s'engage le tube B par lequel on introduit l'acide qui détermine la réaction; dans l'autre ouverture du bouchon se trouve un tube C, courbé deux fois à angle droit, qui communique avec un flacon L renfermant un peu d'eau

destinée à retenir l'acide chlorhydrique entraîné. En sortant de ce flacon laveur, le gaz se dessèche dans un tube DE, rempli de fragments de chlorure de calcium, et se rend dans un flacon F, à petite ouverture, par un tube qui descend jusqu'au fond. Le chlore déplace peu à peu l'air du flacon en raison de sa grande densité. On reconnaît que le flacon est plein de chlore, lorsque ce gaz sort en abondance par l'ouverture G. Si l'on retirait rapidement le flacon, l'air s'y précipiterait et remplirait le vide laissé par le tube ; pour éviter cet inconvénient, on descend peu à peu le flacon en retirant successivement les supports H, I, J, K, sans interrompre le dégagement de chlore.

On peut encore préparer le chlore gazeux en recevant le gaz sur de l'eau salée qui en dissout moins que l'eau pure ; mais alors le chlore est toujours humide, et il se perd une certaine quantité de gaz qui reste en dissolution dans l'eau.

Il est impossible de recueillir le chlore sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal, même à la température ordinaire.

La dissolution de chlore se prépare dans un appareil nommé *appareil de Woulf* (pl. VI, fig. 1).

A représente un ballon dans lequel le chlore se produit ; B, C, D sont des flacons contenant de l'eau distillée dans laquelle le chlore doit se dissoudre ; E représente une éprouvette qui contient une dissolution alcaline destinée à absorber l'excès de chlore qui ne reste pas en dissolution dans l'eau ; F, G, H sont des tubes de sûreté qui doivent empêcher l'absorption et laisser rentrer l'air dans les flacons, s'il se faisait une diminution de pression dans l'intérieur de l'appareil. I est un tube en S qui sert à introduire l'acide chlorhydrique dans le ballon A, où se trouve le peroxyde de manganèse ; J, K, L, M, sont des tubes qui établissent une communication entre le ballon et les flacons condensateurs.

L'appareil étant monté, comme le représente la figure, on met quelques charbons sous le ballon : le chlore se dégage rapidement, entraînant toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans le premier flacon laveur B ; les dissolutions contenues dans les flacons C et D peuvent être considérées comme pures.

L'opération est achevée lorsque le chlore sort en abondance du flacon D.

Usages du chlore.

Le chlore est un des agents les plus fréquemment employés dans les opérations chimiques et les recherches analytiques. Il sert à modifier les corps hydrogénés en leur enlevant de l'hydrogène auquel il se substitue souvent et détermine en outre des phénomènes d'oxydation.

Le chlore est d'un grand usage dans l'industrie pour la décoloration des toiles, de la pâte à papier, etc. Dans cette application industrielle, on

emploie rarement le chlore à l'état de liberté; on le combine avec la chaux, la potasse ou la soude pour former des *chlorures décolorants.*

Le chlore sert aussi pour la fabrication du chlorate de potasse, du cyanoferride de potassium, etc.

Enfin, le chlore est employé comme désinfectant; c'est ainsi qu'on l'applique à la destruction des miasmes.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore en se combinant avec l'oxygène donne naissance aux composés suivants :

Acide hypochloreux. . . . . = ClO;
Acide chloreux . . . . = ClO^3;
Acide hypochlorique. . . . . = ClO^4;
Acide chlorique . . . . = ClO^5;
Acide perchlorique. . . . . . = ClO^7;
Acide chlorochlorique . . . . = $2ClO^5,ClO^3$;
Acide chloroperchlorique . . = $2ClO^7,ClO^3$.

ACIDE CHLORIQUE. ClO^5,HO.

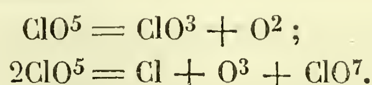
Cl.	443,20.	46,87.	2 vol.
O^5.	500,00.	53,13.	5 vol.
	943,20	100,00	

L'acide chlorique a été isolé pour la première fois par Gay-Lussac. On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre; quand on veut le déshydrater, il se décompose en acide hypochlorique et en oxygène.

Propriétés.

L'acide chlorique hydraté est liquide, d'une consistance huileuse, quand il est très concentré, sans odeur, incolore, fortement acide, soluble dans l'eau en toutes proportions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur une dissolution d'acide chlorique, elle commence par se concentrer, et se décompose ensuite en oxygène et en acide chloreux, ou bien en un mélange d'acide perchlorique, de chlore et d'oxygène :



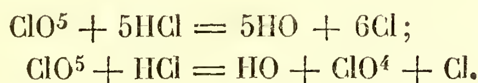
$$ClO^5 = ClO^3 + O^2;$$
$$2ClO^5 = Cl + O^3 + ClO^7.$$

L'hydrogène à l'état naissant peut décomposer l'acide chlorique. Ainsi le chlorate de potasse est transformé en chlorure, quand on le traite par du zinc et de l'acide sulfurique très étendu. (MM. Fordos et Gélis.)

Le chlore et le brôme n'exercent aucune action sur l'acide chlorique, tandis que l'iode sépare le chlore de cet acide, et s'empare de son oxygène pour former de l'acide iodique.

L'acide sulfureux change l'acide chlorique en acide chlorhydrique en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique : $4\,SO^2 + ClO^5,HO = 4\,SO^3 + HCl$.

L'acide chlorhydrique, dans son contact avec l'acide chlorique, produit une espèce d'eau régale, et dégage du chlore ou un mélange d'acide hypochlorique et de chlore :



$$ClO^5 + 5HCl = 5HO + 6Cl;$$
$$ClO^5 + HCl = HO + ClO^4 + Cl.$$

L'acide azotique n'attaque l'acide chlorique que lorsqu'il est à l'état fumant, et le transforme en acide perchlorique.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide chlorique, et donne naissance à du soufre et à du chlore : $ClO^5 + 5HS = 5HO + S^5 + Cl$. Il se forme aussi de l'acide sulfurique dans cette réaction.

L'acide chlorique, ayant peu de stabilité, doit être considéré comme un oxydant énergique : il agit vivement sur tous les corps organiques. Il enflamme l'alcool et brûle le papier, etc. L'acide chlorique rougit d'abord la teinture de tournesol et la détruit ensuite. Les propriétés oxydantes de l'acide chlorique se retrouvent, comme nous le verrons plus tard, dans les combinaisons qu'il forme avec les bases.

Analyse.

L'analyse de l'acide chlorique est fondée sur la propriété que possède le chlorate de potasse de se décomposer par la chaleur en oxygène et en chlorure de potassium KCl, dont la composition est connue.

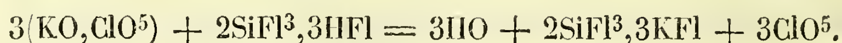
100 parties de chlorate de potasse laissent un résidu de 60,84 de chlorure de potassium. La différence, c'est-à-dire 39,16, représente donc l'oxygène contenu dans 100 parties de chlorate de potasse. Ces deux nombres sont entre eux dans le rapport d'un équivalent de chlorure de potassium à 6 équivalents d'oxygène ; on voit donc que le chlorate de potasse peut être représenté par la formule KO,ClO^5, et que l'acide chlorique est formé de :

		En centièmes.
Un équivalent de chlore.	= 443,20.	46,87
Cinq équivalents d'oxygène	= 500,00.	53,13
Un équivalent d'acide chlorique anhydre. . .	= 943,20.	100,00

C'est cette quantité d'acide chlorique (943,20) qui sature un équivalent d'une base MO pour former un chlorate neutre.

Préparation.

L'acide chlorique se prépare ordinairement en décomposant le chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique :



$$3(KO,ClO^5) + 2SiFl^3,3HFl = 3HO + 2SiFl^3,3KFl + 3ClO^5.$$

On fait d'abord une dissolution chaude et concentrée de chlorate de potasse ; on y verse peu à peu l'acide hydrofluosilicique jusqu'à ce qu'il ne s'y forme plus de précipité. La liqueur filtrée contient l'acide chlorique mêlé avec l'acide hydrofluosilicique qu'on est obligé d'employer en excès, car, l'hydrofluosilicate de potasse étant un précipité gélatineux à peine visible, on ne peut s'arrêter exactement au point où le chlorate est complétement décomposé.

On sature la liqueur par de l'eau de baryte qui forme avec l'acide hydrofluosilicique un sel insoluble, et avec l'acide chlorique, au contraire, un sel très soluble. Le chlorate de baryte est ensuite décomposé par de l'acide sulfurique qu'on ajoute peu à peu, avec précaution, jusqu'à ce que la liqueur ne contienne ni sel de baryte, ni acide sulfurique en excès. Il ne reste plus qu'à concentrer l'acide chlorique à une douce chaleur en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

Usages.

L'acide chlorique est quelquefois employé pour reconnaître ou doser la potasse ; il forme en effet avec cette base un sel très peu soluble dans l'eau froide.

ACIDE PERCHLORIQUE. ClO^7.

Cl.	443,20.	38,77.	2 vol.
O^7.	700,00.	61,23.	7 vol.
	1143,20	100,00	

L'acide perchlorique a été découvert par le comte Frédéric Stadion, et examiné principalement par Sérullas et Gay-Lussac.

Propriétés.

On connaît l'acide perchlorique à l'état anhydre. Il est solide, cristallin, très soluble dans l'eau, très acide, inodore ; il fond à 45°, et se volatilise à 140°. Il résiste à une température d'un rouge sombre sans se décomposer ; mais au rouge vif, les deux éléments qui le composent se séparent. Les acides sulfhydrique, sulfureux, chlorhydrique qui décomposent l'acide chlorique n'exercent aucune action sur l'acide perchlorique. Cet acide étendu d'eau dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène.

Cet acide n'enflamme à froid ni l'alcool ni le papier, et ne détruit pas le tournesol. L'acide perchlorique est donc beaucoup plus stable que l'acide chlorique.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide perchlorique comme celle de l'acide chlorique, en chauffant le perchlorate de potasse et déterminant les quantités d'oxygène et de chlorure de potassium qui se produisent dans cette décomposition. On trouve ainsi que l'acide perchlorique est formé de :

		En centièmes.
Chlore	443,20	38,77
Oxygène	700,00	61,23
ClO^7 =	1143,20	100,00

Préparation.

1° On peut retirer l'acide perchlorique du perchlorate de potasse en suivant un procédé tout à fait semblable à celui qui a été décrit en parlant de l'acide chlorique; il consiste à décomposer le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, et à former un perchlorate de baryte soluble qu'on décompose ensuite par l'acide sulfurique. Pour enlever l'excès d'acide hydrofluosilicique, on ajoute dans la liqueur de la silice en gelée qui forme du fluorure de silicium qui se volatilise. L'acide perchlorique peut être concentré par la distillation; il se volatilise d'abord un acide très faible; le point d'ébullition s'élève insensiblement, et se fixe bientôt à 200°; l'acide qui passe est alors très concentré: sa densité est 1,65.

Quand on le distille avec de l'acide sulfurique concentré, une partie se décompose en chlore et en oxygène, et le reste se sublime à l'état anhydre

2° On prépare aussi l'acide perchlorique en distillant 1 partie de perchlorate de potasse avec 2 parties d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau. La distillation doit être faite à 150°; on btient ainsi un mélange d'acide perchlorique, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique; on précipite les acides chlorhydrique et sulfurique au moyen de la baryte et de l'oxyde d'argent. Pour concentrer l'acide perchlorique, on le distille de nouveau sur de l'acide sulfurique qui lui enlève toute son eau. Cette opération donne quelquefois lieu à des détonations et doit être conduite avec prudence.

3° On produit encore de l'acide perchlorique en exposant à la lumière solaire un composé de chlore et d'oxygène moins oxygéné que cet acide: l'acide chloreux, par exemple, sous l'influence de la radiation solaire, se transforme en acide hypochloreux et en acide perchlorique : $3ClO^3 = 2ClO + ClO^7$.

Usages.

L'acide perchlorique est employé avec plus d'avantage que l'acide chlorique pour précipiter les sels de potasse, car le perchlorate de potasse est encore moins soluble dans l'eau froide que le chlorate.

ACIDE CHLOREUX. ClO^3.

Cl.	443,20	59,64	2 vol.
O^3.	300,00	40,36	3 vol.
	743,20	100,00	

L'acide chloreux a été découvert et étudié par M. Millon.

Propriétés.

L'acide chloreux est gazeux, d'une fixité remarquable ; il est d'un jaune verdâtre ; son odeur rappelle celle du chlore. Exposé à un froid de —15°, il ne se liquéfie pas. Il décolore le tournesol et le sulfate d'indigo. Sa densité est égale à 2,646.

Il est insoluble dans l'eau qui peut en prendre 5 ou 6 fois son volume à la température ordinaire ; cette dissolution est d'un jaune d'or. Elle décolore le tournesol et l'indigo; elle n'attaque ni l'or, ni le platine, ni l'antimoine. Elle est décomposée par la pile : de l'acide perchlorique se rend au pôle positif et du chlore se dégage au pôle négatif.

Le pouvoir colorant de l'acide chloreux est très intense ; quelques bulles de ce gaz suffisent pour communiquer à l'eau une teinte jaune très sensible.

Cet acide se décompose par la chaleur en donnant de l'acide perchlorique, du chlore et de l'oxygène. Cette décomposition s'opère en général à 57°, elle est accompagnée d'une légère détonation : $3ClO^3 = ClO^7 + O^2 + Cl^2$.

La plupart des métalloïdes sont attaqués très vivement par l'acide chloreux; dans ces réactions il se produit souvent des détonations.

L'acide chloreux se combine avec les bases, et forme des sels cristallisés; son action sur les bases s'exerce d'ailleurs lentement. L'acide chloreux en dissolution agit directement sur certains métaux, tels que le zinc ; d'autres métaux, le plomb, par exemple, ne sont attaqués par l'acide chloreux que quand cet acide commence à se décomposer. L'acide chloreux sec n'attaque pas les métaux, excepté le mercure, qui l'absorbe rapidement à la température ordinaire.

Analyse.

On détermine facilement la composition de l'acide chloreux en analysant le chlorite d'argent, qui se transforme en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique faible.

Préparation.

L'acide chloreux prend naissance lorsqu'on désoxyde l'acide chlorique. Ainsi le deutoxyde d'azote transforme l'acide chlorique en acide chloreux : $3ClO^5 + 2AzO^2 = 3ClO^3 + 2AzO^5$.

L'acide arsénieux agit de la même manière, et donne de l'acide chloreux pur : $ClO^5 + AsO^3 = AsO^5 + ClO^3$.

Pour déterminer la réaction précédente, on distille un mélange de chlorate de potasse, d'acide arsénieux et d'acide azotique. On prend 15 parties d'acide arsénieux et 20 de chlorate de potasse, qu'on pulvérise finement ensemble. On ajoute ensuite un mélange de 60 parties d'acide azotique d'une densité égale à 1,327, et 20 parties d'eau. L'acide azotique doit être parfaitement pur; il suffirait d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique pour donner de l'acide hypochlorique avec le chlorate de potasse.

On prépare encore l'acide chloreux en chauffant un mélange de 1 partie d'acide tartrique, 4 parties de chlorate de potasse, 6 d'acide azotique de 1,327 de densité, et 8 d'eau. On mêle l'acide tartrique et le chlorate grossièrement pulvérisés, et l'on verse sur le mélange l'acide azotique étendu. La température ne doit pas dépasser 50° ; le gaz est desséché au moyen du chlorure de calcium. On le recueille dans des flacons secs.

Dans ce cas l'acide chloreux est mêlé d'acide carbonique ; mais quand on recueille dans l'eau ce mélange gazeux, l'acide chloreux seul se dissout.

La préparation de l'acide chloreux doit être faite dans un très petit ballon que l'on remplit jusqu'au col, afin d'éviter les dangers qui résulteraient de l'explosion d'un volume de gaz un peu considérable.

ACIDE CHLOROCHLORIQUE. $2ClO^5,ClO^3$.

En traitant le chlorate de potasse par l'acide chlorhydrique, et en séparant les produits de cette réaction par la condensation dans des récipients inégalement froids, on obtient un liquide très volatil qui doit être considéré comme une combinaison d'acide chlorique et d'acide chloreux. (M. Millon.)

L'*acide chlorochlorique* bout à 32° et détone à 70°.

La formule suivante rend compte de sa production :



$$3(KO,ClO^5) + 5HCl = 3KCl + 5HO + 2ClO^5,ClO^3.$$

ACIDE CHLOROPERCHLORIQUE. $2ClO^7,ClO^3$.

Lorsqu'on expose à la lumière solaire un flacon rempli d'acide chloreux bien desséché et plongé dans de l'eau maintenue à + 20°, il se forme un liquide rouge brun qui est l'*acide chloroperchlorique*, et qui se transforme en acide perchlorique par l'action prolongée de la lumière.

Pour déterminer la composition de ce liquide, on en pèse une certaine quantité que l'on sature avec une dissolution étendue de potasse caustique. Le vase où l'on opère doit être entouré d'un mélange réfrigérant. Il se forme ainsi du chlorite et du perchlorate de potasse, qu'on sépare en ajoutant de l'alcool qui ne dissout que le chlorite. Chacun de ces deux sels est ensuite analysé séparément; on trouve ainsi que l'acide chlorhydrique peut être représenté par une combinaison de 1 équivalent d'acide chloreux et de 2 équivalents d'acide perchlorique. (M. Millon.)

ACIDE HYPOCHLORIQUE. ClO^4.

Cl.	443,20	52,56		2 vol.
O^4.	400,00	47,44		4 vol.
	843,20	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Cet acide a été découvert par Davy, en 1814, et nommé successivement, *oxyde de chlore*, *acide chloreux*, etc.

Propriétés.

L'acide hypochlorique est un liquide d'un rouge foncé, qui bout vers 20° et donne alors un gaz d'un jaune verdâtre plus foncé que le chlore; son odeur est désagréable, et rappelle à la fois celle du caramel et celle du chlore; il a une saveur astringente et corrosive. Sa densité, à l'état gazeux, est égale à 2,315.

Il détruit le tournesol sans le rougir.

L'eau à la température de 4° peut dissoudre 20 fois son volume d'acide hypochlorique gazeux, et se colore en jaune verdâtre.

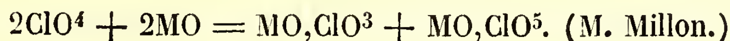
L'acide hypochlorique se solidifie en une masse cristalline friable, d'un rouge orangé, quand on le soumet au froid produit par un mélange d'éther et d'acide carbonique solide. (M. Faraday.)

Il est peu stable, et se détruit lorsqu'on l'expose à la radiation solaire. Chauffé à 65°, il détone en se transformant en chlore et en oxygène. L'acide hypochlorique liquide détone souvent avec la plus grande violence, même à 20°.

L'électricité agit sur cet acide comme la chaleur.

Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique, la potasse, le décomposent, souvent avec détonation.

L'acide hypochlorique ne se combine pas intégralement avec les bases, et donne toujours un mélange de chlorite et de chlorate :



$$2ClO^4 + 2MO = MO,ClO^3 + MO,ClO^5. \text{ (M. Millon.)}$$

L'acide hypochlorique peut donc être considéré comme un acide double, analogue à l'acide hypo-azotique : $2ClO^4 = ClO^5,ClO^3$.

Analyse.

Gay-Lussac a fait connaître un procédé d'analyse qui permet de déterminer facilement la composition de l'acide hypochlorique.

Ce procédé consiste à faire communiquer un petit tube de verre A, dans lequel se produit l'acide hypochlorique, avec un autre tube de verre IH presque capillaire, sur lequel on a soufflé une série de boules EFG (pl. XIII, fig. 3).

On chauffe au moyen de quelques charbons la partie du tube capillaire la plus rapprochée du tube où se forme le gaz ; l'acide hypochlorique se décompose rapidement, et bientôt les produits de sa décomposition, c'est-à-dire un mélange de chlore et d'oxygène, se rendent dans les boules.

On détache alors une de ces boules au moyen d'une lime ; on porte rapidement le mélange gazeux qu'elle renferme dans une eau alcaline qui absorbe le chlore et laisse l'oxygène. Ce gaz est mesuré dans un tube gradué. On déduit le volume du chlore de celui même de la boule dont on a retranché le volume de l'oxygène.

L'expérience peut être répétée autant de fois que l'appareil contient de boules.

On trouve ainsi que le mélange gazeux provenant de la décomposition de l'acide hypochlorique contient 1 volume d'oxygène et un demi-volume de chlore. En ajoutant à la densité de l'oxygène la demi-densité du chlore, on obtient la densité de l'acide hypochlorique :

1,1056	= densité de l'oxygène ;
1,2200	= demi-densité de chlore ;
2,3256	= densité calculée de l'acide hypochlorique.

Donc 1 volume d'acide hypochlorique est formé de 1 volume d'oxygène et d'un demi-volume de chlore, et la formule ClO^4 représente 4 volumes d'acide hypochlorique.

Cette formule correspond à la composition suivante :

Chlore.	52,56
Oxygène.	47,44
	100,00

Préparation.

L'acide hypochlorique se prépare toujours en traitant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique :



$$3(KO,ClO^5) + 3(SO^3,HO) = 3(KO,SO^3) + 3HO + ClO^7 + 2ClO^4.$$

Cette préparation exige de grandes précautions ; elle est accompagnée souvent d'explosions violentes. On verse 100 grammes d'acide sulfurique dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant, et l'on jette dans l'acide 15 à 20 grammes de chlorate de potasse, fondu et pulvérisé, qu'on ajoute par petites portions en remuant avec une baguette de verre. (M. Millon.)

Lorsque la liqueur a pris une coloration d'un rouge de sang, on l'introduit dans un ballon dont le col est bien sec, et l'on chauffe au bain-marie à 30°. Le gaz peut alors être dissous dans l'eau ou condensé dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant. Le plus souvent, on ne prépare qu'une très petite quantité de gaz hypochlorique ; on introduit quelques grammes de chlorate de potasse dans un tube fermé par un bout, et l'on chauffe ce sel au bain-marie avec plusieurs fois son poids d'acide sulfurique affaibli. Le tube doit être à peu près rempli par ce mélange, et le gaz est conduit par un tube de très petit diamètre dans un flacon plein d'air.

ACIDE HYPOCHLOREUX. ClO.

Cl.	443,20	91,59	. . . . .	2 vol.
O.	100,00	18,41	. . . . .	1 vol.
	543,20	100,00	Éq. en vol.	2 vol.

L'acide hypochloreux a été isolé par M. Balard.

Propriétés.

L'acide hypochloreux est un liquide d'un rouge de sang artériel, d'une odeur vive et pénétrante, qui rappelle celle du chlore et de l'iode. Il entre en ébullition à + 20°, et produit une vapeur jaune rougeâtre dont la densité est exprimée par 2,977. Il est facilement décomposé par la chaleur, souvent avec explosion.

L'eau dissout environ 200 fois son volume de vapeur d'acide hypochloreux ou plus des trois quarts de son poids. Cette dissolution possède

une couleur jaune foncé ; quand on la soumet à la distillation, une partie de l'acide se décompose d'abord, mais il passe ensuite dans le récipient de l'acide non altéré.

La dissolution d'acide hypochloreux exerce une action très vive sur la peau, qu'elle désorganise en la colorant en rouge brun ; elle détruit les matières colorantes en agissant sur elles par ses deux éléments, le chlore et l'oxygène. En traitant par un excès d'oxyde de mercure un volume de chlore représenté par 1 litre, il se forme un demi-litre de gaz acide hypochloreux qui a exactement le même pouvoir décolorant que 1 litre de chlore ; et comme la moitié du chlore employé se combine avec le mercure, on est amené aux conséquences suivantes : 1° à volumes égaux, le gaz acide hypochloreux possède un pouvoir décolorant double de celui du chlore ; 2° le chlore et l'oxygène ont, dans l'acide hypochloreux, le même pouvoir décolorant. (Gay-Lussac.)

L'acide hypochloreux étant formé de 2 volumes de chlore et d'un seul volume d'oxygène, il est évident que l'oxygène à l'état naissant possède à volume égal un pouvoir décolorant double de celui du chlore. Il résulte encore de ce qui précède, qu'une dissolution aqueuse saturée d'acide hypochloreux, et qui en contient 200 fois son volume, agira sur les matières colorantes comme une dissolution qui contiendrait 400 fois ce même volume de chlore.

L'eau chargée d'acide hypochloreux dégage du chlore quand elle est en contact avec l'acide chlorhydrique : $ClO + HCl = HO + 2Cl$. Si l'on refroidit préalablement la dissolution, on remarque une abondante cristallisation d'hydrate de chlore.

L'acide hypochloreux doit être regardé comme un oxydant énergique. Il forme dans les sels de plomb un précipité d'acide plombique (oxyde puce), et il transforme rapidement le sulfure de plomb en sulfate. Cette dernière propriété peut être mise à profit pour blanchir des peintures à la céruse noircies par des émanations sulfureuses.

L'acide hypochloreux possède la propriété curieuse d'oxyder le chlorure de potassium et de le transformer en chlorate de potasse. (Gay-Lussac.)

L'arsenic, le phosphore, l'antimoine en poudre très fine, le charbon, le chlorure d'argent, certains gaz, comme l'hydrogène, l'hydrogène phosphoré et l'ammoniaque, déterminent, à la température ordinaire, la décomposition de l'acide hypochloreux liquide. Cette décomposition est quelquefois accompagnée d'une violente détonation, et les corps qui la provoquent ne sont pas toujours altérés par l'acide hypochloreux. (Pelouze.)

Cet acide peut donc être comparé à l'eau oxygénée pour la facilité avec laquelle ses éléments se séparent sous l'influence de certains corps qui n'agissent que par leur présence. Ce genre de décomposition est surtout

remarquable lorsqu'on met l'acide hypochloreux en présence du chlorure d'argent.

Analyse.

On peut déterminer la composition de l'acide hypochloreux au moyen de l'appareil que Gay-Lussac a employé pour analyser l'acide hypochlorique. On trouve ainsi que 1 volume d'acide hypochloreux est formé de 1 volume de chlore et de 1/2 volume d'oxygène. Ce résultat est confirmé par le calcul. En effet, la somme de la densité du chlore et de la demi-densité de l'oxygène donne très sensiblement la densité de l'acide hypochloreux :

2,4400	= densité du chlore ;
0,5528	= demi-densité de l'oxygène ;
2,9928	= densité calculée de l'acide hypochloreux.

La formule ClO représente donc 2 volumes d'acide hypochloreux. Gay-Lussac s'est assuré que la quantité d'acide hypochloreux qui sature 1 équivalent de base est précisément la quantité qui se trouve représentée par la formule ClO.

M. Balard a fait l'analyse de l'acide hypochloreux par un procédé différent, qui consiste à déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut employer pour décomposer un volume connu d'acide hypochloreux.

Il a reconnu que 2 volumes d'acide hypochloreux exigent, pour se décomposer, 4 volumes d'acide chlorhydrique, et qu'il se forme de l'eau et 4 volumes de chlore.

On connaît la composition de l'acide chlorhydrique ; on sait que 4 volumes de cet acide contiennent 2 volumes de chlore et 2 volumes d'hydrogène : sur les 4 volumes de chlore résultant de la décomposition de l'acide hypochloreux, 2 ont donc été donnés par l'acide chlorhydrique, et 2 par l'acide hypochloreux.

Les 2 volumes d'hydrogène de l'acide chlorhydrique se sont combinés nécessairement avec 1 volume d'oxygène contenu dans l'acide hypochloreux pour former de l'eau.

On voit que 2 volumes d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore ou 1 équivalent, et 1 volume d'oxygène ou 1 équivalent. Ce mode d'analyse donne donc les mêmes résultats que la méthode précédente.

On a, pour la composition en centièmes de l'acide hypochloreux :

Chlore.	91,59
Oxygène.	18,41
	100,00

Préparation.

On prépare l'acide hypochloreux en introduisant du peroxyde de mercure en suspension dans l'eau dans de grands flacons remplis de chlore. Il se forme du chlorure ou de l'oxychlorure de mercure et de l'acide hypochloreux : $2Cl + HgO = HgCl + ClO$. (M. Balard.)

La dissolution d'acide hypochloreux qu'on obtient ainsi est distillée dans le vide à $+ 15°$; le liquide distillé, traité par un sel très avide d'eau comme l'azotate de chaux, donne de l'acide hypochloreux gazeux.

Le moyen le plus simple pour préparer l'acide hypochloreux consiste à faire passer un courant de chlore dans un tube rempli d'oxyde rouge de mercure. L'oxyde de mercure qu'on doit préférer pour cette préparation est celui qui a été obtenu par précipitation et desséché à 300° environ ; avant de s'en servir, on doit le calciner à une température voisine de celle qui commence à le décomposer.

Dans la réaction du chlore sur l'oxyde de mercure, il se développe assez de chaleur pour décomposer quelquefois l'acide hypochloreux : aussi doit-on maintenir le tube qui contient l'oxyde rouge de mercure à une basse température en l'entourant de glace.

Le gaz acide hypochloreux est reçu dans des flacons remplis d'air, parce qu'il attaque le mercure et qu'il est très soluble dans l'eau. Lorsqu'on veut le liquéfier, on le fait arriver dans un tube ou dans un matras d'essai, placé dans un mélange réfrigérant. (PELOUZE.)

Gay-Lussac a proposé de préparer l'acide hypochloreux gazeux en remplissant des flacons de chlore et en y introduisant un excès d'oxyde de mercure.

L'acide hypochloreux se produit aussi dans l'action du chlore sur les dissolutions de certains sels ; ainsi le sulfate neutre de soude soumis à l'action d'un courant de chlore se décompose de la manière suivante :



$$(NaO,SO^3)^2 + 2Cl = NaO,2SO^3 + NaCl + ClO.$$

En chauffant légèrement la liqueur, l'acide hypochloreux distille ; le résidu de la distillation étant porté ensuite à l'ébullition, il se dégage de l'acide chlorhydrique et le bisulfate de soude se transforme en sulfate neutre. (M. Williamson.)

Usages.

Jusqu'à présent l'acide hypochloreux libre n'a pas été employé, mais on fait un grand usage, dans les arts, des combinaisons de cet acide avec les bases ; elles portent le nom de *chlorures décolorants*.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Généralités sur les hydracides.

On donne le nom d'*hydracides* aux corps acides qui résultent de la combinaison d'un métalloïde avec l'hydrogène.

Les hydracides sont au nombre de sept et se partagent en deux classes. La première est ainsi formée :

Acide chlorhydrique.	HCl ;
Acide iodhydrique	HI ;
Acide bromhydrique.	HBr ;
Acide fluorhydrique	HFl.

Les hydracides de cette première classe ont entre eux une grande analogie; chacun d'eux est formé de volumes égaux d'hydrogène et d'un radical particulier unis sans condensation ; leur équivalent est représenté par 4 volumes.

La seconde classe comprend les composés suivants :

Acide sulfhydrique.	HS ;
Acide sélénhydrique	HSe ;
Acide tellurhydrique.	HTe.

L'équivalent de ces hydracides est représenté par 2 volumes.

Action des hydracides sur les bases.

Les hydracides présentent tous les caractères généraux des oxacides ; ils rougissent la couleur bleue du tournesol et neutralisent les bases les plus énergiques. Mais tandis que les oxacides s'unissent intégralement avec les bases pour former des sels, les hydracides éprouvent presque toujours une décomposition lorsqu'on les fait agir sur les oxydes métalliques. Leur hydrogène se combine avec l'oxygène de la base pour former de l'eau, et leur radical produit avec le métal un composé binaire que Berzelius nommait un *sel haloïde.*

Exemple : $HCl + KO = KCl + HO$.

Nous examinerons ici d'une manière générale les principaux phénomènes qui accompagnent la production et la décomposition des sels haloïdes (chlorures, bromures, sulfures, etc.).

Lorsqu'on dirige un courant de gaz acide chlorhydrique sur de la baryte

caustique, il s'opère entre ces deux corps une réaction énergique, et il se produit du chlorure de baryum et de l'eau : $HCl + BaO = BaCl + HO$.

On observe une réaction semblable en substituant à l'acide chlorhydrique et à la baryte d'autres hydracides et d'autres oxydes. Ainsi l'acide sulfhydrique et l'oxyde de plomb donnent de l'eau et du sulfure de plomb : $HS + PbO = HO + PbS$.

Lorsqu'on fait réagir un hydracide sur une base anhydre et que l'on voit de l'eau se dégager, il ne peut rester aucun doute sur la constitution du composé qui s'est produit ; il est évident que ce composé ne peut être assimilé à un oxysel, puisqu'il ne contient pas les éléments de l'hydracide et ceux de la base, et qu'il est formé par la combinaison du métal avec le radical de l'hydracide.

Mais lorsqu'un hydracide agit sur une base en présence de l'eau, et que le corps résultant de cette combinaison est soluble dans l'eau, on peut se demander s'il se forme dans ce cas de l'eau et un composé binaire, ou bien si l'hydracide se combine intégralement avec la base.

Ainsi, un hydracide dont le radical est représenté par R, ayant pour formule HR, et une base étant représentée par MO, se formera-t-il, dans l'action de ces deux corps l'un sur l'autre, MO, HR, ou $MR + HO$?

Cette question a été longtemps indécise et n'est pas encore entièrement résolue. Nous adopterons l'opinion de M. Chevreul, qui croit que les deux suppositions sont également vraies, c'est-à-dire qu'un hydracide, l'acide chlorhydrique, par exemple, peut, suivant la nature de la base, former un chlorure ou un chlorhydrate.

Dans un grand nombre de cas, les chlorures paraissent rester, en présence de l'eau, à l'état de chlorure, sans se transformer en chlorhydrates.

Ainsi, lorsqu'on met du sel marin en contact avec la quantité d'eau théorique HO, qui serait suffisante pour transformer le sel marin en chlorhydrate de soude NaO,HCl, une partie du sel se dissout et l'on observe seulement un faible abaissement de température.

Si le sel se fût combiné avec l'eau pour former un chlorhydrate de soude, on eût constaté une élévation de température, comme cela arrive d'ordinaire dans toute combinaison chimique.

L'expérience démontre qu'une dissolution de sel marin soumise à une évaporation spontanée laisse déposer des cristaux anhydres de sel qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent de chlore et de 1 équivalent de sodium ; ce sel ne contient par conséquent ni hydrogène ni oxygène.

Les faits précédents semblent donc démontrer que le sel marin NaCl s'est dissous dans l'eau à l'état de chlorure de sodium, sans se transformer en chlorhydrate, et que par l'évaporation le sel s'est déposé en conservant la composition qu'il avait avant de se dissoudre. Dans la théorie des chlorhydrates, il faudrait supposer que le sel marin s'est transformé

à la température ordinaire en chlorhydrate, et qu'à *la même température* ce sel s'est déshydraté au moment de sa cristallisation pour se changer en chlorure, ce qui paraît presque inadmissible.

Le fait suivant nous semble aussi devoir s'interpréter plus facilement dans la théorie des chlorures que dans celle des chlorhydrates.

Si le bichlorure de mercure (HgCl), en se dissolvant dans l'eau, se transformait en chlorhydrate de mercure (HgO, HCl), la dissolution de ce sel devrait, d'après les règles établies par Berthollet, dégager facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence de l'acide sulfurique. Mais l'expérience démontre que cette décomposition est difficile et lente; la lenteur même avec laquelle elle s'accomplit semble démontrer que l'acide chlorhydrique ne préexiste pas dans la dissolution, mais qu'il prend naissance par l'intervention de l'acide sulfurique; par suite, que le chlorure de mercure se dissout dans l'eau à l'état de chlorure, et qu'il ne se transforme pas en chlorhydrate.

Certains cyanures paraissent aussi se dissoudre dans l'eau sans se transformer en cyanhydrates. Ainsi, le cyanure de mercure en dissolution dans l'eau ne laisse pas précipiter d'oxyde de mercure lorsqu'on le traite par la potasse, ce qui semble indiquer que le cyanure ne s'est pas transformé en cyanhydrate de mercure, puisque, d'après les lois de Berthollet, la potasse, ajoutée dans une dissolution de ce sel, devrait déterminer la précipitation de l'oxyde de mercure.

On sait que l'acide bromhydrique est ordinairement déplacé par l'acide chlorhydrique de ses combinaisons; cependant, si l'on ajoute de l'acide bromhydrique à une dissolution de chlorure d'or, on voit immédiatement cette dissolution prendre la couleur foncée du bromure d'or; si on la soumet à la distillation, elle laisse dégager de l'eau et de l'acide chlorhydrique, et il reste dans la cornue du bromure d'or. Ce résultat s'explique plus naturellement, en admettant que le chlorure d'or reste à l'état de chlorure dans la dissolution, et qu'il est décomposé par l'acide bromhydrique.

Les sels haloïdes, tels que les chlorures, les iodures, les bromures, les fluorures, les sulfures, semblent donc, dans un grand nombre de cas, se dissoudre intégralement dans l'eau sans éprouver de décomposition.

Mais dans quelques cas aussi les hydracides peuvent se combiner intégralement avec les bases; l'acide chlorhydrique, par exemple, peut former avec les bases des chlorhydrates, et certains chlorures se transforment au contact de l'eau en chlorhydrates. Ainsi, les chlorures de magnésium et d'aluminium, qui développent une température élevée quand on les met en contact avec l'eau, et dont les dissolutions sont décomposées facilement par l'évaporation en produisant de l'acide chlorhydrique, nous paraissent se transformer en chlorhydrates lorsqu'on les dissout dans l'eau.

Nous admettons également avec M. Chevreul que le sesquichlorure de

chrôme anhydre, corps de couleur rose, qui devient vert en se dissolvant dans l'eau, se transforme en chlorhydrate de sesqui-oxyde de chrôme en prenant la teinte verte caractéristique des sels de sesqui-oxyde de chrôme.

En résumé : Quand un hydracide et une base anhydre agissent l'un sur l'autre, il se forme de l'eau et un composé binaire.

Lorsque la réaction de l'acide et de la base se détermine en présence de l'eau, le plus souvent il semble se produire encore un composé binaire.

Mais il peut arriver aussi que l'hydracide se combine intégralement avec la base ; ce cas paraît être le plus rare.

Les propriétés générales des hydracides que nous étudierons dans le cours de cet ouvrage prouvent, du reste, que leurs réactions et leur mode de production s'expliquent avec la même facilité *dans la théorie des chlorures* et *dans celle des chlorhydrates*.

ACIDE CHLORHYDRIQUE. HCl.

H.	12,50	2,75		2 vol.
Cl.	443,20	97,25		2 vol.
	455,70	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

L'acide chlorhydrique a été nommé pendant longtemps *acide marin acide muriatique*, *acide hydrochlorique*.

Propriétés.

Cet acide est gazeux et incolore ; il répand à l'air humide des fumées blanches ; son odeur est irritante ; il excite la toux lorsqu'il est introduit dans les voies aériennes. Sa densité est 1,2474. Il n'est pas permanent. A + 10°, sous la pression de 18 atmosphères, il se transforme en un liquide incolore d'une densité de 1,27. Il se liquéfie sous la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le soumet au froid très intense que l'on produit en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un mélange d'acide carbonique solide et d'éther (M. Faraday). L'acide chlorhydrique n'a pu être solidifié.

Ce corps est impropre à la combustion, très soluble dans l'eau, qui peut, à la température de 0°, en dissoudre environ 480 fois son volume. La dissolution du gaz chlorhydrique se fait avec une telle rapidité, que lorsqu'on met en contact avec l'eau une cloche remplie de ce gaz, la colonne de liquide qui s'introduit brusquement dans la cloche, et vient frapper la partie supérieure, en détermine ordinairement la rupture. La présence de la plus petite quantité d'air retarde beaucoup la rapidité de cette absorption. Une dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la tempéra-

ture de 0° a pour densité 1,2109 et contient 6 équivalents d'eau. Lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'air, elle répand d'épaisses fumées blanches, perd une partie de l'acide qu'elle contient, et se transforme en un hydrate qui a pour formule HCl,12HO.

Cet hydrate a pour densité 1,128 à 14° et entre en ébullition à 106° sous la pression de 0m,76. Une dissolution d'acide chlorhydrique soumise à la distillation perd d'abord une grande quantité de gaz; bientôt son point d'ébullition devient constant et se fixe à 110°. La densité de ce nouvel hydrate est 1,094 et sa formule HCl,16HO.

Il existe donc trois hydrates d'acide chlorhydrique :

HCl,6HO ;
HCl,12HO ;
HCl,16HO. (M. Bineau.)

La table suivante permet d'évaluer le degré de concentration d'un acide chlorhydrique du commerce d'après sa densité.

Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.	Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.	Densité.	Acide chlorhydrique pour 100.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Quand on fait passer un mélange d'acide chlorhydrique sec et d'air ou d'oxygène sur des fragments de pierre ponce chauffés au rouge, il se produit de la vapeur d'eau et du chlore. On a essayé récemment en Angleterre d'appliquer cette réaction à la préparation industrielle du chlore.

L'acide chlorhydrique gazeux est absorbé par l'acide sulfurique anhydre ; il se forme ainsi un liquide incolore, fumant à l'air, qui attire promptement l'humidité et dégage de l'acide chlorhydrique ; en effet, l'acide sulfurique monohydraté n'absorbe pas le gaz chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique concentré noircit les matières organiques et les détruit rapidement. Il n'agit pas, en général, sur les métalloïdes ; plusieurs métaux, tels que le potassium, le fer, l'étain, etc., le décomposent en se combinant avec le chlore et dégagent de l'hydrogène. La grande facilité avec laquelle l'acide chlorhydrique est décomposé à froid par le fer et le zinc le fait quelquefois employer à la préparation de l'hydrogène.

L'acide chlorhydrique est décomposé par l'argent à une température élevée.

L'acide chlorhydrique se combine avec tous les oxydes en produisant

de l'eau et des chlorures : $HCl + MO = MCl + HO$, ou quelquefois des chlorhydrates.

Quand on fait arriver du chlore gazeux dans de l'acide chlorhydrique concentré refroidi à zéro, il ne se forme pas de cristaux d'hydrate de chlore, ce qui a fait penser que dans ce cas le chlore se combine avec l'acide chlorhydrique pour former le composé HCl^2. En traitant de l'acide plombique par de l'acide chlorhydrique concentré refroidi au-dessous de zéro, il se forme du chlorure de plomb, et il ne se dégage du chlore que si la température s'élève. (M. Millon.)

Synthèse et analyse de l'acide chlorhydrique.

Si l'on expose à la lumière diffuse un ballon plein d'hydrogène, et adapté, par son col usé à l'émeri, à un flacon de même capacité plein de chlore (pl. X, fig. 7), les deux gaz se combinent peu à peu en produisant de l'acide chlorhydrique. En ouvrant l'appareil sous le mercure, on reconnaît que le volume gazeux n'a pas changé, car le mercure ne rentre pas. De plus, le mercure n'est pas attaqué et le gaz produit est complétement absorbé par l'eau, ce qui prouve qu'il ne reste ni chlore, ni hydrogène libre.

Cette première expérience montre que l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène, sans condensation.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse suivante, qui est d'une entière exactitude.

On introduit dans une cloche courbe 100 volumes de gaz chlorhydrique et l'on y fait passer un petit fragment de potassium, qui souvent s'empare du chlore de l'acide chlorhydrique à la température ordinaire; on active beaucoup la réaction en chauffant légèrement; le volume diminue de moitié et se trouve ramené à 50 parties; le résidu que l'on obtient est de l'hydrogène parfaitement pur.

100 volumes de gaz chlorhydrique contiennent donc 50 volumes d'hydrogène; ou bien 1 volume d'acide chlorhydrique contient 1/2 volume d'hydrogène.

Si maintenant on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique 1,2474, la moitié de la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,0346, le reste 1,2108 représente sensiblement la moitié de la densité du chlore 2,44. Donc 1 volume d'acide chlorhydrique contient 1/2 volume de chlore.

Cet acide renferme, d'après les résultats précédents :

Chlore.	2,44000	97,25
Hydrogène. . . .	0,06926	2,75
	2,50926	100,00

Pour déterminer l'équivalent de l'acide chlorhydrique, on s'appuie sur ce fait, que pour neutraliser 1 équivalent de potasse, c'est-à-dire un poids représenté par KO ou 588,93, il faut employer exactement 445,70 d'acide chlorhydrique supposé pur et sec. D'après la composition donnée ci-dessus, cette quantité d'acide se compose de 12,50 d'hydrogène, ou 1 équivalent, et de 443,20 de chlore, ou 1 équivalent ; on représentera donc 1 équivalent d'acide chlorhydrique par la formule HCl.

L'hydrogène et le chlore s'unissent à volumes égaux et sans condensation, et d'ailleurs l'équivalent de l'hydrogène correspondant à 2 volumes, l'équivalent du chlore est aussi représenté par 2 volumes; celui de l'acide chlorhydrique correspond à 4 volumes.

On peut déduire cette conséquence de la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque, dans lequel 1 équivalent d'ammoniaque (qui correspond à 4 volumes) est saturé par 4 volumes d'acide chlorhydrique.

Préparation de l'acide chlorhydrique.

On prépare l'acide chlorhydrique de décomposant le sel marin (chlorure de sodium) par l'acide sulfurique hydraté; la réaction est représentée par la formule suivante :



$$NaCl + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HCl.$$

On introduit dans un petit ballon de verre quelques grammes de sel marin; on adapte au ballon un tube de dégagement et l'on y verse de l'acide sulfurique monohydraté. La réaction se détermine d'abord à froid ; on l'active ensuite en chauffant avec quelques charbons. On emploie dans cette préparation du sel marin fondu et réduit en fragments d'une certaine grosseur. Si l'on faisait réagir de l'acide sulfurique concentré sur du sel marin cristallisé et très divisé, il se produirait au moment même où l'on verserait l'acide sulfurique une effervescence très vive, qui ferait monter le mélange jusque dans le tube de dégagement.

L'acide chlorhydrique étant très soluble dans l'eau, ne peut être recueilli que sur le mercure, qui n'exerce sur lui aucune action.

Nous indiquerons ici les précautions à prendre pour préparer l'acide chlorhydrique pur.

Au commencement de l'opération, le gaz chlorhydrique se dégage avec l'air contenu dans le ballon ; aussi n'obtient-on d'abord qu'un mélange d'air et d'acide chlorhydrique. Une certaine quantité d'air peut aussi se trouver dans les éprouvettes destinées à recueillir l'acide chlorhydrique. En effet, une éprouvette que l'on remplit de mercure contient toujours, quelque soin que l'on prenne pour la purger d'air, des bulles d'air imperceptibles qui sont retenues entre le mercure et les parois de l'éprouvette. On évite que le gaz chlorhydrique ne reste mêlé avec l'air

atmosphérique en le produisant dans un ballon assez petit pour que l'air puisse en être chassé rapidement. On laisse perdre sans la recueillir une quantité d'acide chlorhydrique assez considérable, et qui peut être évaluée à 10 ou 12 fois le volume du ballon dans lequel l'acide se produit; le gaz est reçu de temps en temps dans de petites éprouvettes d'essai et mis ensuite en contact avec l'eau. On ne commence à le recueillir définitivement que lorsqu'on reconnaît qu'il se dissout dans l'eau sans laisser de résidu.

Pour enlever l'air qui adhère aux parois des éprouvettes, on y fait passer de l'acide chlorhydrique que l'on perd dans l'atmosphère en renversant les éprouvettes dans la cuve à mercure sans mettre leur ouverture en contact avec l'air. La même éprouvette est soumise plusieurs fois à cette opération. L'acide chlorhydrique étant complétement soluble dans l'eau ordinaire, et l'air y étant insoluble, on peut apprécier facilement la quantité d'air qui se trouve mêlée à l'acide chlorhydrique. Si l'on met, en effet, les éprouvettes pleines de gaz en contact avec une petite quantité d'eau, la partie non dissoute représente la quantité d'air qui se trouve dans le mélange gazeux : en essayant ainsi successivement le gaz chlorhydrique qui sort d'un ballon, on reconnaît qu'il faut recueillir jusqu'à sept ou huit éprouvettes pour que le gaz se dissolve sans laisser de résidu.

Cette expérience est faite ordinairement dans les cours de chimie, afin de démontrer que pour préparer un gaz pur, il est indispensable d'en laisser perdre une grande quantité avant de le recueillir définitivement, et de plus qu'il faut *laver* les éprouvettes avec le gaz même que l'on se propose de recueillir.

Acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau, qui est appelé souvent *acide chlorhydrique liquide*, s'obtient dans les laboratoires au moyen de l'appareil de Woulf, qui sert à la préparation de presque toutes les dissolutions de gaz dans l'eau (pl. X, fig. 6). Cet appareil se compose d'un ballon A, communiquant avec une série de flacons condensateurs B, C, D. Comme la dissolution d'acide chlorhydrique est plus lourde que l'eau, le gaz doit être amené dans chaque flacon par un tube qui plonge très peu dans l'eau : de cette manière, les diverses couches du liquide se mêlent constamment. Le liquide du premier flacon n'est jamais pur, il contient toujours des chlorures volatils et de l'acide sulfurique qui ont été entraînés par le gaz; mais l'acide chlorhydrique liquide contenu dans les flacons C et D est ordinairement pur.

Six parties de sel marin sec exigent environ cinq parties d'acide sulfurique pour être décomposées.

L'eau qui absorbe l'acide chlorhydrique augmente de volume; on ne

doit donc pas remplir entièrement les flacons d'eau en commençant l'opération.

Dans les arts, on obtient l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des fours ou dans des cylindres. L'acide chlorhydrique qui se dégage est condensé dans une série de bombonnes en grès communiquant avec une cheminée dont le tirage est énergique (pl. XI, fig. 1 et 2). La décomposition du sel marin par l'acide sulfurique ne sera examinée avec détail dans cet ouvrage qu'en traitant de la fabrication de la soude artificielle.

Dans certaines localités où le prix du verre est peu élevé, on prépare l'acide chlorhydrique en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut argileux ; ces cornues sont disposées au nombre de quatre dans un même fourneau, où la flamme les entoure de tous côtés ; chacune d'elles communique avec un grand ballon à deux tubulures, puis avec une série de bombonnes qui contiennent de l'eau dans laquelle l'acide vient se dissoudre.

Pour retirer l'acide chlorhydrique pur de l'acide chlorhydrique du commerce, on fait arriver lentement de l'acide sulfurique monohydraté dans de l'acide chlorhydrique ordinaire ; l'acide sulfurique se combine avec l'eau et dégage du gaz chlorhydrique qui vient se dissoudre dans une série de flacons de Woulf. On emploie l'appareil suivant (pl. X, fig. 8) : A représente un ballon de deux ou trois litres dans lequel on introduit de l'acide chlorhydrique du commerce ; le ballon porte un bouchon percé de deux trous ; dans l'un se trouve un tube à dégagement E qui amène le gaz dans les flacons C, F, D ; l'autre reçoit un large tube à entonnoir B, effilé à l'extrémité G et plongeant dans l'acide chlorhydrique. Ce tube sert à introduire l'acide sulfurique : la réaction se détermine rapidement à froid, et l'acide sulfurique ne doit être ajouté que très lentement.

Purification de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique du commerce (acide muriatique) n'est pas pur ; il contient ordinairement tous les sels qui se trouvent dans l'eau commune employée pour la dissolution du gaz chlorhydrique, et en outre de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, du perchlorure de fer, et quelquefois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique. Sa couleur jaune doit être attribuée au perchlorure de fer ou à des matières organiques.

L'acide sulfureux qui existe en quantité très notable dans l'acide chlorhydrique du commerce, provient ordinairement de la réaction de l'acide sulfurique sur les matières goudronneuses et sur le charbon qu'on doit mêler, d'après les règlements administratifs, au sel marin destiné à la fabrication de la soude, afin que ce sel, qui n'a pas acquitté les droits, ne puisse être livré à la consommation.

L'acide sulfureux peut provenir aussi du bisulfate de soude qui se forme dans la réaction de l'acide sulfurique sur le sel marin. Ce bisulfate en se décomposant par la chaleur produit du sulfate neutre de soude, de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'acide sulfurique anhydre.

On constate facilement la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce en versant un excès de chlorure de baryum dans une petite quantité de cet acide qu'on a étendu d'eau ; le chlorure de baryum précipite d'abord à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique qui existe dans l'acide chlorhydrique ; ce précipité est séparé de la liqueur par une filtration. On verse dans le liquide filtré de l'acide azotique et l'on porte la liqueur à l'ébullition : l'acide sulfureux s'oxyde aux dépens de l'acide azotique, et se change en acide sulfurique. Le sel de baryte que contient la liqueur forme un précipité blanc de sulfate de baryte dont le poids permet d'apprécier la quantité d'acide sulfureux que contenait l'acide chlorhydrique.

On reconnaît aussi la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce au moyen du caméléon minéral (manganate de potasse). Quand l'acide chlorhydrique contient de l'acide sulfureux, en l'étendant d'eau et en y versant quelques gouttes de caméléon, on voit la teinte verte de ce corps disparaître aussitôt : si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux le caméléon prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps.

Pour enlever l'acide sulfureux tenu en dissolution dans l'acide chlorhydrique, on emploie le chlore qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, comme l'indique l'équation suivante :



$$SO^2 + HO + Cl = HCl + SO^3.$$

On sépare ensuite l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique par une distillation ménagée. Le premier acide passe à la distillation, tandis que l'acide sulfurique reste dans la cornue.

Gay-Lussac a proposé, au lieu d'introduire directement le chlore dans l'acide chlorhydrique, d'agiter cet acide avec une petite quantité de bioxyde de manganèse en poudre très fine. Il se forme, par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, du chlore qui transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique. Pour reconnaître le moment où le chlore est en excès, on essaie de temps en temps l'acide en le mettant en contact avec une dissolution sulfurique d'indigo. La disparition de la couleur bleue indique que le chlore est en excès et que l'acide sulfureux se trouve transformé complétement en acide sulfurique. On enlève la petite quantité de chlore qui reste dans l'acide chlorhydrique en chauffant légèrement cet acide ; le chlore se dégage aussitôt et se trouve dans les premières parties distillées que l'on doit mettre de côté tant qu'elles décolorent l'indigo. Le récipient destiné à recevoir l'acide

chlorhydrique doit contenir une certaine quantité d'eau ; on sait, en effet, que cet acide se décompose par la distillation en acide chlorhydrique gazeux qui se dégage d'abord, et en acide plus aqueux qui ne distille qu'en second lieu ; l'eau que l'on ajoute est donc destinée à absorber le gaz chlorhydrique. En distillant avec lenteur l'acide chlorhydrique, le perchlorure de fer reste dans la cornue et ne se trouve pas entraîné par les vapeurs acides.

L'acide chlorhydrique ainsi préparé ne contient plus d'acide sulfurique, d'acide sulfureux, ni de chlorure de fer, mais il peut retenir encore de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique lorsqu'on l'a préparé en décomposant le sel marin par de l'acide sulfurique fabriqué avec des pyrites arsénifères. On le débarrasse des acides arsénieux ou arsénique en le distillant avec quelques millièmes de sulfure de baryum. Il se forme du sulfure d'arsenic qui reste dans le vase distillatoire. L'addition du sulfure de baryum peut être faite immédiatement après celle du bi-oxyde de manganèse.

État naturel.

L'acide chlorhydrique se dégage à l'état de liberté des volcans en éruption. Il existe aussi dans les eaux de quelques rivières de l'Amérique méridionale qui prennent leurs sources dans des terrains volcaniques ; ces eaux contiennent 1 à 2 dix-millièmes d'acide chlorhydrique.

Usages.

Les usages de l'acide chlorhydrique sont nombreux et importants. Cet acide employé comme réactif sert à reconnaître les sels d'argent, de protoxyde de mercure, de plomb, à décomposer les carbonates, les sulfures, à reconnaître et à doser l'ammoniaque, etc.

Il sert dans les arts pour la préparation du chlore, des chlorures décolorants, pour l'extraction de la gélatine des os, la fabrication du chlorhydrate d'ammoniaque, des chlorures d'étain, d'antimoine, etc. On l'emploie seul ou mêlé à l'acide azotique pour dissoudre un grand nombre de métaux ou d'alliages et préparer ainsi des chlorures métalliques.

COMBINAISON DU CHLORE AVEC L'AZOTE.

CHLORURE D'AZOTE. $AzCl^3$.

Az.	175,00	11,63	2 vol.
Cl^3.	1329,60	88,37	6 vol.
	1504,60	100,00	

Ce corps a été découvert en 1812, par Dulong.

Propriétés.

Le chlorure d'azote est liquide, oléagineux, d'une couleur jaunâtre et d'une odeur piquante. Sa densité est égale à 1,653. Soumis à un froid considérable, il ne se solidifie pas ; on peut le distiller à la température de 71°, sans qu'il s'altère ; vers 93° il entre en ébullition d'une manière très vive et semble produire une effervescence ; entre 96 et 100° il détone violemment et brise les vases qui le contiennent ; cette explosion est ordinairement accompagnée d'une production de lumière.

La facilité avec laquelle le chlorure d'azote détone rend ce corps un des plus dangereux que l'on connaisse ; aussi ne doit-on le préparer qu'en prenant les plus grandes précautions. Dulong et plusieurs autres chimistes ont été blessés en étudiant les propriétés du chlorure d'azote.

Pour démontrer la force explosive du chlorure d'azote, on en verse une goutte sur un morceau de papier, que l'on chauffe légèrement ; il se produit aussitôt une explosion aussi forte que celle d'un coup de fusil.

Le chlorure d'azote peut être mêlé aux corps suivants sans détoner : les dissolutions étendues de potasse, de soude, d'ammoniaque, le soufre, le charbon, le sulfure de carbone, le zinc, l'étain, le cuivre, le mercure, certains sulfures métalliques, les acides concentrés, l'azotate d'argent, le sel marin, l'alcool, l'éther, le camphre, le sucre, la gomme, l'amidon, l'indigo, les résines, la cire, le blanc de baleine, le beurre, la graisse.

Il fait explosion avec les corps suivants :

Le phosphore, le phosphure de chaux, l'hydrogène phosphoré, le sélénium, l'arsenic, le deutoxyde d'azote, la potasse caustique, l'ammoniaque concentrée, la plupart des huiles, l'essence de térébenthine, le caoutchouc, les stéarates à base d'oxyde de mercure, d'argent et de cuivre.

Le chlorure d'azote abandonné au contact de l'eau dans un flacon

bouché se décompose lentement en formant de l'acide chlorhydrique et divers composés oxygénés de l'azote.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose en produisant du chlorhydrate d'ammoniaque et du chlore qui se dégage. L'ammoniaque liquide étendue d'eau le décompose aussi ; il se forme de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'ammoniaque en excès et il se dégage de l'azote.

Le sulfure de carbone dissout avec facilité le chlorure d'azote ; ce corps se décompose lentement lorsqu'on fait brûler cette dissolution.

Le chlorure d'azote décompose l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène arsénié, en donnant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre ou d'arsenic.

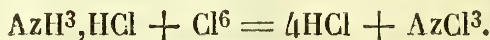
Il forme un précipité de chlorure d'argent dans la dissolution d'azotate d'argent.

L'alcool et l'éther paraissent former avec lui des combinaisons non explosives et insolubles dans l'alcool. Le camphre se combine avec le chlorure d'azote; l'alcool détruit cette combinaison en dissolvant le camphre.

Certains liquides avec lesquels le chlorure d'azote fait explosion perdent cette propriété quand on les soumet préalablement à l'action d'un courant de chlore.

Préparation.

Le chlorure d'azote peut se produire dans l'action du chlore sur un sel ammoniacal quelconque ; on le prépare en faisant agir le chlore sur le sel ammoniac :



$$AzH^3,HCl + Cl^6 = 4HCl + AzCl^3.$$

Pour préparer ce corps sans danger, on introduit une dissolution saturée de sel marin dans un entonnoir dont l'extrémité plonge dans une capsule contenant du mercure ; on verse avec précaution la dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière qu'elle se tienne au-dessus du sel marin, et l'on y fait arriver lentement du chlore. Il se forme bientôt des gouttes huileuses de chlorure d'azote qui tombent au fond de l'entonnoir et qui se trouvent entourées par la dissolution de sel marin ; elles sont ainsi préservées du contact du chlorhydrate d'ammoniaque qui les décomposerait. Pour retirer le chlorure d'azote, on enlève l'entonnoir, en fermant son extrémité avec le doigt ; on fait tomber le chlorure d'azote dans un vase de verre assez mince, pour que les éclats soient sans danger pour l'opérateur, en cas d'explosion.

BRÔME.

ÉQUIVALENT : Br = 1000,00.

Historique.

Le brôme a été découvert en 1826 par M. Balard, qui l'a extrait des eaux-mères des marais salants et en a fait connaître les principales propriétés.

Propriétés.

Le brôme est un liquide d'un rouge brun, très vénéneux, d'une saveur répugnante, d'une odeur irritante particulière. Son nom dérive du mot grec βρῶμος, fétidité.

Il agit énergiquement sur les matières colorantes et les détruit en les colorant en jaune. Il attaque vivement les organes respiratoires.

La densité du brôme est égale à 2,966.

Il se solidifie, à — 22°, en une masse feuilletée, dure et cassante, d'un gris de plomb foncé, d'un éclat demi-métallique. Il reste longtemps dans cet état, même à — 12°.

Le brôme se volatilise aisément : quelques gouttes de brôme jetées dans un ballon plein d'air le remplissent aussitôt de vapeurs d'un jaune orangé. Le brôme entre en ébullition à 63° (M. Pierre) ; la densité de sa vapeur est 5,3933. Une bougie brûle dans cette vapeur avec une teinte verte et s'y éteint promptement.

Le brôme est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool ; l'éther le dissout en toutes proportions. Le brôme maintenu au contact de l'eau à 0° forme un hydrate solide et cristallisable qui n'est détruit que par une température de 15 à 20°.

Le brôme possède quelques propriétés qui le rapprochent du chlore ; il a, comme lui, beaucoup d'affinité pour l'hydrogène ; il détruit les matières colorantes ; mais ses affinités sont beaucoup moins énergiques que celles du chlore, qui le déplace toujours de ses combinaisons.

Le brôme s'unit directement à un grand nombre de métaux.

Sous l'influence d'une température rouge, le brôme décompose la vapeur d'eau, comme le chlore, en produisant de l'acide bromhydrique et de l'oxygène.

État naturel. — Préparation.

Le brôme existe à l'état de bromure de magnésium dans l'eau de la mer ; on l'a trouvé dans la plupart des salines d'Allemagne.

Le bromure d'argent natif est assez répandu au Mexique, et surtout au

Chili. Il accompagne d'ordinaire le chlorure d'argent. On le rencontre aussi en petite quantité dans la mine de Huelgoat (M. Berthier).

On retire depuis quelques années des quantités considérables de brôme des eaux-mères des soudes de varech. On l'extrait aussi de quelques sources salées.

Pour préparer le brôme, on traite par un courant de chlore les eaux-mères des soudes de varech, dans lesquelles le brôme se trouve à l'état de bromure ; ces eaux prennent une coloration jaune produite par le brôme mis en liberté ; on les agite avec de l'éther qui dissout le brôme en se colorant en jaune. Cette dissolution est traitée par de la potasse, qui forme, avec le brôme, du bromure de potassium et du bromate de potasse qu'on transforme, par la calcination, en bromure de potassium. On soumet le bromure de potassium ainsi obtenu à l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ; il se forme des sulfates de manganèse et de potasse, et le brôme se dégage :



$$2(SO^3,HO) + KBr + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + Br.$$

Le principe de la préparation du brôme est donc le même que celui de la préparation du chlore.

On peut extraire le brôme des eaux-mères dont on a retiré l'iode par le procédé dont nous parlerons plus loin. On traite d'abord ces eaux par de la chaux éteinte, pour changer en bromure de calcium le bromure de magnésium qui s'y trouve, et qui serait décomposé par l'ébullition ; on isole ensuite le brôme en distillant les liqueurs convenablement évaporées avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique (M. Desfosses).

Le brôme ainsi préparé contient du chlore ; pour le purifier, on le transforme en un mélange de bromure et de chlorure de baryum, en le saturant par l'hydrate de baryte, et calcinant ensuite au rouge, pour transformer en bromure le bromate de baryte qui s'est formé. On traite le résidu par l'alcool, qui ne dissout que le bromure. Ce dernier donne du brôme pur quand on le distille avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse.

Usages.

Le brôme est employé dans les laboratoires, surtout dans les recherches de chimie organique.

On s'en sert aussi pour les préparations photographiques.

COMBINAISONS DU BROME AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE BROMIQUE. BrO^5.

Br.	1000,00	66,66
O^5.	500,00	33,34
	1500,00	100,00

Propriétés.

L'acide bromique présente beaucoup d'analogie avec l'acide chlorique; de même que cet acide, il n'est pas connu à l'état anhydre. Sa dissolution est faiblement acide; elle rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite; soumise à l'action de la chaleur, elle dégage du brôme et de l'oxygène; les acides sulfureux, phosphoreux et tous les hydracides en opèrent la décomposition.

L'acide sulfurique détruit l'acide bromique en s'emparant de son eau; il se dégage de l'oxygène et du brôme.

L'alcool et l'éther exercent une action très vive sur l'acide bromique; il se forme de l'acide acétique, de l'éther acétique, et du brôme se dégage.

Analyse.

On analyse l'acide bromique en décomposant le bromate de potasse par la chaleur, et en déterminant la quantité d'oxygène qui se dégage et le poids du bromure de potassium qui se forme.

On trouve ainsi que l'acide bromique est composé de

1000,00 = 1 équivalent de brôme;
500,00 = 5 équivalents d'oxygène;

1500,00 = 1 équivalent d'acide bromique.

C'est cette quantité qui sature 1 équivalent de base.

Préparation.

L'acide bromique prend naissance dans les circonstances suivantes :

1° Dans l'action du brôme sur la potasse : $6Br + 6KO = KO,BrO^5 + 5KBr$;

2° Dans la décomposition du chlorure de brôme par l'eau : $BrCl^5 + 5HO = 5HCl + BrO^5$.

Pour purifier cet acide, on forme un bromate de baryte cristallisé que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

La réaction s'opère difficilement ; il est nécessaire de chauffer un peu. La dissolution d'acide bromique est ensuite concentrée dans le vide.

ACIDE HYPOBROMEUX. BrO.

Br.	1000,00	90,91
O	100,00	9,09
	1100,00	100,00

M. Balard a fait entrevoir l'existence d'un composé de brôme et d'oxygène, BrO, correspondant à l'acide hypochloreux. L'acide hypobromeux se produirait dans des circonstances analogues à celles qui déterminent la formation de l'acide hypochloreux, c'est-à-dire dans la réaction du brôme sur la potasse étendue et en excès.

On a essayé vainement de produire un acide plus oxygéné que l'acide bromique.

On voit donc que la série d'oxydation du brôme n'est pas, à beaucoup près, aussi complète que celle du chlore.

COMBINAISON DU BROME AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE BROMHYDRIQUE. HBr.

H	12,50	1,24	2 vol.
Br.	1000,00	98,76	2 vol.
	1012,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Propriétés.

L'acide bromhydrique est un gaz incolore ; sa densité est 2,731 ; son odeur est piquante, comme celle de l'acide chlorhydrique. Il présente la plupart des propriétés chimiques de cet acide. Il est aussi soluble dans l'eau que l'acide chlorhydrique; sa dissolution aqueuse a pour densité 1,3. On peut liquéfier et même solidifier l'acide bromhydrique en le soumettant à un froid considérable. (M. Faraday.)

L'acide bromhydrique est indécomposable par la chaleur.

Si l'on fait arriver une bulle de chlore dans de l'acide bromhydrique

gazeux ou en dissolution dans l'eau, on le voit se décomposer immédiatement en abandonnant du brôme bien reconnaissable à sa couleur orangée; il se forme en même temps de l'acide chlorhydrique. Cette expérience démontre que l'hydrogène a plus d'affinité pour le chlore que pour le brôme.

Le brôme décompose l'acide iodhydrique, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré, en formant de l'acide bromhydrique. Cet acide se produit aussi quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge vif de la vapeur de brôme et de la vapeur d'eau.

Une dissolution d'acide bromhydrique abandonnée à l'air se décompose et prend une coloration brune; on admet dans ce cas que l'oxygène de l'air se combine avec l'hydrogène de l'hydracide pour former de l'eau, et que le brôme isolé reste en dissolution à la faveur de l'acide bromhydrique non décomposé et donne à la liqueur une teinte brune.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'acide bromhydrique, il se dégage du brôme, surtout à l'aide de la chaleur; le mélange de ces deux acides constitue une espèce d'*eau régale* qui dissout l'or. L'acide bromhydrique dégage aussi du brôme quand on le fait chauffer avec du peroxyde de manganèse.

Quand on soumet à la distillation une dissolution concentrée ou une dissolution étendue d'acide bromhydrique, elle dégage du gaz ou de l'eau jusqu'à ce que le point d'ébullition se fixe à 126°. L'acide qui distille alors sans altération a pour densité 1,486; sa composition correspond à la formule $HBr,10HO$. Cet hydrate abandonne peu à peu une partie de son eau, quand on le conserve sous une cloche à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré ou de la potasse caustique; il reste alors un hydrate qui a pour formule $HBr,9HO$. (M. Bineau.)

L'acide bromhydrique dissout le brôme; ce corps est précipité presque complétement de cette dissolution par l'eau; toutefois la liqueur conserve une couleur jaune et contient encore du brôme; plusieurs chimistes admettent qu'il s'est formé dans ce cas une combinaison correspondant à la formule HBr^4.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide bromhydrique en donnant de l'acide sulfureux, du brôme et de l'eau : $SO^3,HO + HBr = SO^2 + Br + 2HO$.

L'acide bromhydrique se combine directement avec l'hydrogène phosphoré et forme un composé solide qui cristallise en cubes.

Analyse.

L'acide bromhydrique peut être analysé par la même méthode que l'acide chlorhydrique.

En chauffant un fragment de potassium dans 1 volume de gaz brom-

hydrique, on reconnaît que le volume du gaz diminue de moitié, et que le résidu est de l'hydrogène pur.

Si l'on retranche de la densité de l'acide bromhydrique la demi-densité de l'hydrogène, le reste indique la quantité de brôme qui se trouve combinée avec un demi-volume d'hydrogène pour former 1 volume d'acide bromhydrique. Cette différence représente sensiblement la moitié de la densité de la vapeur de brôme, telle que l'a donnée l'expérience directe.

L'acide bromhydrique est donc formé de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur de brôme unis sans condensation.

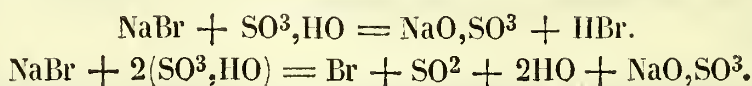
On sait qu'il faut 4 volumes de cet hydracide pour neutraliser 4 volumes de gaz ammoniac. On peut conclure de là que l'équivalent de l'acide bromhydrique est représenté par 4 volumes. Cette composition correspond à la formule HBr ; 4 volumes d'acide bromhydrique ou 1 équivalent, sont donc formés de 2 volumes d'hydrogène ou 1 équivalent, et de 2 volumes de vapeur de brôme ou 1 équivalent.

L'équivalent du brôme, c'est-à-dire la quantité de brôme qui est unie à 1 équivalent d'hydrogène 12,50 pour former l'acide bromhydrique est 999,62 ou sensiblement 1000, d'après les expériences récentes de M. Marignac.

Préparation.

Le brôme a moins d'affinité pour l'hydrogène que le chlore. Lorsqu'on expose à l'action des rayons solaires un mélange de vapeur de brôme et d'hydrogène, il ne se produit pas d'acide bromhydrique. Cet acide ne se forme directement qu'en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge de la vapeur de brôme et de l'hydrogène. (M. Balard.)

Il semblerait que le mode de préparation le plus simple de l'acide bromhydrique dût consister à traiter le bromure de sodium par l'acide sulfurique, puisqu'il se produit de l'acide bromhydrique dans la réaction de l'acide sulfurique sur un bromure ; mais il se forme aussi dans ce cas du brôme et de l'acide sulfureux, comme l'expriment les deux équations suivantes :



$$NaBr + SO^3,HO = NaO,SO^3 + HBr.$$
$$NaBr + 2(SO^3,HO) = Br + SO^2 + 2HO + NaO,SO^3.$$

Il devient alors difficile de séparer l'acide bromhydrique de l'acide sulfureux et du brôme.

On peut préparer l'acide bromhydrique en dissolution dans l'eau en décomposant une dissolution de bromure de baryum par de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. L'acide bromhydrique aqueux peut être séparé de l'acide sulfurique en excès en soumettant le mélange à la distillation. (M. Glover.)

On peut aussi faire passer un excès d'acide sulfhydrique dans un mélange de brôme et d'eau; il se dépose du soufre qu'on sépare en filtrant la liqueur; pour obtenir l'acide bromhydrique pur, on doit soumettre la liqueur à la distillation, car il se forme de l'acide sulfurique dans cette réaction: $4Br + HS + 3HO = 4HBr + SO^3$. (M. Rammelsberg.)

On obtient encore l'acide bromhydrique pur en combinant d'abord le brôme avec le phosphore. On produit ainsi un bromure de phosphore ayant pour formule $PhBr^3$; ce corps est décomposé par l'eau en acide bromhydrique et en acide phosphoreux : $PhBr^3 + 3HO = PhO^3 + 3HBr$. La préparation de ce bromure de phosphore demande de grandes précautions; la réaction du brôme sur le phosphore est souvent accompagnée d'explosions qui peuvent briser les vases dans lesquels on opère.

L'appareil représenté (pl. X, fig. 9) permet de préparer l'acide bromhydrique sans aucun danger. Cet appareil se compose d'un tube en verre AB auquel est adapté un tube de dégagement qui se rend sous une cloche C remplie de mercure.

On introduit en A quelques grammes de brôme, on place en B plusieurs petits fragments de phosphore humide qui sont séparés les uns des autres par du verre concassé. On chauffe lentement au moyen d'une lampe à alcool la partie A du tube ; la vapeur de brôme réagit sur le phosphore en présence de l'eau, produit de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique qui se dégage.

On peut préparer l'acide bromhydrique en traitant certaines substances organiques, comme la naphtaline, par du brôme qui forme avec une partie de leur hydrogène de l'acide bromhydrique. (M. Laurent.)

COMBINAISON DU BROME AVEC L'AZOTE.

Le brôme ne se combine pas directement avec l'azote. Le bromure d'azote ne s'obtient pas non plus par l'action du brôme sur l'ammoniaque ou sur les sels ammoniacaux. Mais lorsqu'on chauffe légèrement un mélange de chlorure d'azote et de bromure de potassium, ces deux corps se décomposent mutuellement et donnent un liquide brun noir, d'une densité considérable, d'une consistance oléagineuse qui paraît être le *bromure d'azote ;* il est très volatil, possède une odeur fétide et irrite fortement les yeux. Il détone facilement; l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'ammoniaque, le décomposent. Ce corps doit être représenté par la formule $AzBr^3$; l'équation suivante explique sa formation : $3KBr + AzCl^3 = AzBr^3 + 3KCl$. (M. Millon.)

COMBINAISON DU BROME AVEC LE CHLORE.

Le brôme absorbe directement le chlore. On obtient ainsi un liquide d'un jaune rouge, moins foncé que le brôme ; ce corps est doué d'une saveur extrêmement désagréable et d'une odeur pénétrante ; il provoque le larmoiement. Il est très volatil ; ses vapeurs sont d'un jaune foncé, mais elles ne sont pas rutilantes comme celles du brôme. L'eau dissout ce composé en se colorant en jaune foncé. Le bases les décomposent et produisent des bromures, des bromates et des chlorures.

IODE.

Équivalent : I = 1586,00.

Historique.

Ce corps a été découvert en 1811 par Courtois. Gay-Lussac a étudié les propriétés de l'iode et en a tracé une histoire complète dans un de ses mémoires les plus importants.

Propriétés.

L'iode est solide à la température ordinaire; son odeur rappelle celle du chlore et du brôme; il est d'un gris métallique assez éclatant qui le fait ressembler à la plombagine.

L'iode cristallise facilement par sublimation en lames rhomboïdales, larges et brillantes, et souvent en octaèdres allongés. Les plus beaux cristaux d'iode s'obtiennent en abandonnant une dissolution aqueuse d'acide iodhydrique au contact de l'air dans un flacon ouvert. L'hydrogène de cet acide s'unit à l'oxygène de l'air pour former de l'eau, tandis que l'iode, devenu libre, se dépose sous forme d'octaèdres quelquefois très volumineux.

La densité de l'iode à la température de 17° est 4,948; il entre en fusion à 107°, et en ébullition vers 180°. Sa densité de vapeur est 8,716.

Les vapeurs violettes qu'il produit en se volatilisant lui ont fait donner son nom, du mot grec ἰωδής, violet. Lorsqu'on chauffe un matras bien sec, et qu'on y fait tomber une petite quantité d'iode, le matras se remplit aussitôt de vapeur violettes remarquables par leur richesse et leur intensité.

L'iode est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout qu'environ $\frac{1}{7000}$ de son poids à la température ordinaire; mais il est très soluble dans l'alcool, dans l'éther ou bien dans l'eau qui contient soit de l'acide iodhydrique, soit des iodures ou certains sels particuliers, comme le chlorhydrate et l'azotate d'ammoniaque. Ces dissolutions ont une teinte brune très foncée, tandis que la dissolution aqueuse est colorée en jaune clair.

La dissolution alcoolique laisse déposer par l'évaporation des cristaux d'iode. Elle est précipitée par l'eau qui en sépare immédiatement l'iode sous la forme d'un précipité brun.

L'iode se dissout dans le sulfure de carbone; il suffit d'une très petite quantité d'iode pour donner à ce liquide une teinte violette très riche.

L'iode exerce sur les substances organiques une action destructive, et

colore en jaune l'épiderme, le papier, etc. Cette coloration disparaît sous l'influence d'une élévation de température, si le contact n'a pas été suffisamment prolongé : sinon, la matière organique est complétement détruite; l'iode se combine, dans ce cas, avec l'hydrogène de la substance organique, pour former de l'acide iodhydrique.

L'iode se comporte, en général, comme le chlore et le brôme, dans les actions qu'il exerce sur les autres corps; mais ses affinités sont plus faibles, et ces deux métalloïdes le déplacent de la plupart de ses combinaisons. Il détruit lentement les matières colorantes, et ne décompose pas l'eau sous l'influence de la radiation solaire.

Parmi les propriétés de l'iode, il en est une qui permet de reconnaître les plus faibles traces de ce corps et qui sert à le caractériser. Mis en contact avec l'amidon, il produit une combinaison bleue qui porte le nom d'*iodure d'amidon*. Cet iodure se décolore à la température de 70 à 80°, et reprend sa teinte bleue quand on laisse refroidir la liqueur. (M. Lassaigne.)

État naturel.

L'iode n'existe pas dans la nature à l'état de liberté; ainsi que le chlore et le brôme, avec lesquels il a de grandes analogies, on le trouve toujours uni au sodium dans les plantes marines, telles que les varechs, les fucus, etc., dans les éponges, dans les eaux de la mer, dans certaines sources salées, et dans quelques minéraux, dont le plus important est l'iodure d'argent que l'on a rencontré au Mexique. M. Bussy a signalé la présence de l'iode dans la houille de Commentry (Allier); on trouve de l'iodhydrate d'ammoniaque dans les produits de la combustion de cette houille. D'après M. Duflos, l'iode se rencontre aussi, mêlé au brôme, dans la houille de Silésie. L'iode a été trouvé récemment dans une mine du Chili, à l'état d'iodure d'argent exempt de bromure et de chlorure. (M. Doméyko.)

Nous rappellerons ici que l'on a constaté la présence de l'iode dans l'acide atmosphérique et dans presque toutes les eaux. (M. Chatin.)

Préparation de l'iode.

On peut obtenir l'iode en décomposant un iodure par le chlore qui se substitue à l'iode et qui détermine sa précipitation; mais il faut avoir soin d'arrêter le dégagement du chlore aussitôt que tout l'iode a été déplacé, sinon il se formerait du chlorure d'iode.

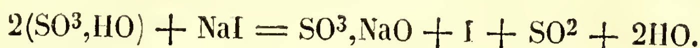
Le procédé que l'on emploie d'ordinaire pour préparer l'iode consiste à décomposer un iodure alcalin, l'iodure de potassium, par exemple, par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse :



$$2(SO^3,HO) + KI + MnO^2 = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2HO + I.$$

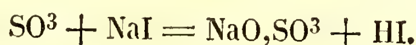
Cette décomposition s'exécute dans un appareil distillatoire; l'iode vient se condenser dans le col de la cornue et dans le récipient.

On peut aussi préparer l'iode en traitant un iodure alcalin par l'acide sulfurique, qui est décomposé en partie et produit de l'acide sulfureux et de l'iode :



$$2(SO^3,HO) + NaI = SO^3,NaO + I + SO^2 + 2HO.$$

Cette réaction est toujours accompagnée d'une certaine quantité d'acide iodhydrique qui se forme aux dépens de l'eau :



$$SO^3 + NaI = NaO,SO^3 + HI.$$

L'iode que l'on trouve dans le commerce est extrait des dernières eaux mères des soudes de varech qui contiennent de l'iodure, du bromure, du chlorure, du sulfure de sodium, du carbonate de soude, des hyposulfites, des sulfates de potasse, de soude, de chaux, etc.

On ne peut extraire immédiatement l'iode de ces eaux mères au moyen du chlore, ou de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, parce que ces corps agissant sur les iodures et en même temps sur les sulfures et les hyposulfites, produiraient un dépôt considérable de soufre et un dégagement abondant d'acide sulfhydrique et d'acide sulfureux, qui s'opposerait à la condensation des vapeurs d'iode.

On sature d'abord l'eau mère par un léger excès d'acide sulfurique ; on fait bouillir la liqueur afin de décomposer complétement les sulfures, les sulfites et les hyposulfites. La dissolution, éclaircie par le repos, est décantée, puis étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle marque 25° à l'aréomètre ; on la sature exactement par un courant de chlore ; on arrête l'action du gaz au moment précis où l'on reconnaît qu'une petite quantité de la liqueur essayée à part ne précipite ni par le chlore ni par l'iodure de potassium. Cette opération donne un dépôt d'iode impur qu'on rectifie par une distillation dans des cornues de grès chauffées au bain de sable.

On a proposé de détruire les sulfures et les hyposulfites contenus dans les eaux mères en évaporant ces eaux à sec, et calcinant le résidu avec du peroxyde de manganèse qui transforme les sulfures et les hyposulfites en sulfates (M. Barruel). On doit reprendre le résidu de cette calcination par l'eau et précipiter l'iode à l'état de proto-iodure de cuivre, en ajoutant dans les liqueurs d'abord du sulfite de soude et ensuite du sulfate de cuivre. Le proto-iodure de cuivre est à peine soluble ; il est lavé, desséché, et calciné ensuite avec du peroxyde de manganèse ; l'oxygène du peroxyde de manganèse transforme le cuivre en bi-oxyde qui est fixe, et l'iode mis à nu se dégage. (Sérullas, MM. Soubeiran et Duflos.)

L'iode qui se dissout complétement dans l'alcool et qui se volatilise sans résidu, peut renfermer souvent une petite quantité de fer, qu'on lui

enlève en le faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique étendu. Pour obtenir de l'iode pur, on traite une dissolution d'iodure de potassium par un excès de chlore. de manière à redissoudre l'iode qui se précipite ; on ajoute ensuite une quantité d'iodure de potassium équivalente à trois fois celle qu'on a déjà employée; l'iode se précipite de nouveau, il ne reste plus qu'à le laver avec soin et à le sécher.

(M. MILLON.)

Usages de l'iode.

L'iode libre ou combiné avec le potassium est appliqué au traitement du goître et des maladies scrofuleuses.

Il sert aussi à la préparation des plaques daguerriennes.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE.

On connaît à l'état de liberté trois combinaisons d'iode et d'oxygène :

Acide periodique (ou hepta-iodique)	IO^7 ;
Acide iodique.	IO^5 ;
Acide hypo-iodique.	IO^4.

Quelques expériences semblent indiquer en outre l'existence d'un acide iodeux IO^3.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'iode et de bi-oxyde de baryum, on recueille un liquide très épais, d'un jaune de succin, qui ne dissout pas l'iode et que l'eau et l'alcool dissolvent en se colorant en jaune. Ce corps a été considéré comme un *oxyde d'iode*. (M. Sementini.)

En distillant un mélange de chlorure d'iode liquide et d'acide iodique, on obtient un produit cristallin qui contient moins d'oxygène que l'acide iodique. (M. Inglis.)

ACIDE IODIQUE. IO^5.

I.	1586,00	76,04
O^5.	500,00	23,96
	2086,00	100,00

Cet acide a été découvert par Davy.

Propriétés.

L'acide iodique est solide, cristallisable en tables à six faces ; il est soluble dans l'eau, rougit d'abord le tournesol et le décolore ensuite au bout de quelque temps.

Il peut déterminer l'oxydation d'un assez grand nombre de métaux et de corps organiques.

Il est peu stable ; traité par l'acide sulfureux ou l'acide sulfhydrique, il est décomposé et donne un dépôt d'iode. L'acide chlorhydrique décompose immédiatement l'acide iodique en dégageant du chlore.

L'acide iodique peut exister sous trois états (M. Millon) :

1° En combinaison avec un équivalent d'eau : IO^5,HO ; cet hydrate se dépose à froid, d'une dissolution aqueuse concentrée.

2° En combinaison avec 1/3 d'équivalent d'eau : $IO^5,1/3HO$ ou $(IO^5)^3,HO$. On prépare cet hydrate en maintenant l'acide iodique monohydraté à une température de 130°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids : il se forme aussi lorsqu'on mêle l'acide monohydraté avec un excès d'alcool anhydre.

3° A l'état anhydre : IO^5. On l'obtient dans ce dernier état en desséchant à 170° les hydrates précédents.

L'acide iodique, chauffé à une température inférieure au rouge sombre, se décompose en oxygène et en iode, sans donner d'acide periodique.

L'alcool anhydre ne dissout ni l'acide iodique anhydre, ni aucun de ses deux hydrates. L'acide anhydre et l'acide monohydraté se dissolvent dans l'alcool à 35° Baumé ; l'acide à 1/3 d'équivalent d'eau est presque insoluble dans l'alcool.

L'acide iodique peut, comme l'a reconnu Davy, se combiner avec plusieurs autres acides. Lorsqu'on ajoute de l'acide azotique dans une dissolution chaude d'acide iodique, on obtient par le refroidissement de la liqueur des cristaux rhomboédriques qui contiennent de l'acide iodique, de l'acide azotique et de l'eau ; ces cristaux se décomposent par la chaleur en dégageant de l'iode et de l'oxygène et en laissant un résidu d'acide azotique aqueux.

La combinaison d'acide phosphorique et d'acide iodique est un corps jaune cristallin, contenant une certaine quantité d'eau comme le précédent, mais pouvant se sublimer sans altération.

L'acide borique forme avec l'acide iodique un composé très soluble, incristallisable, qui ne se décompose pas à la température à laquelle l'acide iodique se détruit.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide iodique finement pulvérisé à de l'acide sulfurique monohydraté qu'on chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, l'acide iodique se dissout, et si on laisse refroi-

dir la dissolution sous une cloche, à l'abri de l'air humide, il se dépose successivement diverses combinaisons d'acide sulfurique et d'acide iodique: la première a pour formule $3(SO^3,HO) + IO^5,HO$; les autres contiennent moins d'acide sulfurique.

Quand on opère sur de l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, on obtient de même une première combinaison $3(SO^3,3HO) + IO^5,HO$; puis d'autres combinaisons qui renferment moins d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique à 5 équivalents d'eau dissout l'acide iodique et laisse déposer un produit blanc, qui n'est autre que l'hydrate $IO^5,3HO$.

Lorsqu'on chauffe la dissolution d'acide iodique dans l'acide sulfuri u e monohydraté jusqu'à ce qu'il se dégage de l'oxygène, ou même un mélange d'oxygène et d'iode, on obtient différentes combinaisons formées par l'acide sulfurique avec les acides iodique, hypo-iodique et sous-hypo-iodique. (M. MILLON.)

Analyse.

On détermine la composition de l'acide iodique en décomposant par la chaleur l'iodate de potasse, et en suivant une méthode qui est tout à fait la même que celle qui a été décrite à l'article *Acide chlorique.* On prouve ainsi que cet acide est formé de :

1586,00	= 1 équivalent d'iode;
500,00	= 1 équivalent d'oxygène;
2086,00	= 1 équivalent d'acide iodique.

Préparation.

1° On peut préparer l'acide iodique en oxydant l'iode par l'acide azotique fumant; l'acide azotique qui contient 4 équivalents d'eau dissout l'iode sans l'oxyder sous l'influence de la chaleur, en se colorant en violet; l'iode se dépose par le refroidissement (M. Millon). Pour obtenir l'acide iodique, on opère en général sur 1 partie d'iode et 5 parties d'acide azotique fumant : 4 parties d'iode donnent 5 parties 1/2 d'acide iodique. Dans cette préparation il faut avoir soin d'employer un acide qui ne contienne pas d'acide hypo-azotique, parce que ce dernier acide réduit facilement l'acide iodique. L'acide iodique se dépose en petits cristaux mamelonnés, dont la composition correspond à la formule $3(IO^5),HO$.

2° On peut mêler de l'iode avec 8 fois son poids d'eau, et faire passer du chlore dans la liqueur jusqu'à ce que tout l'iode soit dissous. Il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique:



$$5Cl + 5HO + I = 5HCl + IO^5.$$

On sature la liqueur par du carbonate de soude; on la précipite par du chlorure de baryum qui produit de l'iodate de baryte cristallin qui est à peine soluble dans l'eau. L'iodate de baryte est mis en ébullition pendant une demi-heure avec de l'acide sulfurique étendu, qui le décompose en formant du sulfate de baryte insoluble et de l'acide iodique: 9 parties d'iodate de baryte sec doivent être traitées par un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré, et de 10 à 12 parties d'eau. On concentre la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse; elle abandonne au bout de quelques jours des cristaux volumineux d'acide iodique. La présence d'un léger excès d'acide sulfurique favorise la formation de ces cristaux. (M. Liebig.)

3° On prépare très facilement l'acide iodique en traitant l'iode par un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse: on opère sur 80 grammes d'iode, 75 grammes de chlorate de potasse, 1 gramme d'acide azotique et 400 grammes d'eau; on fait bouillir le tout dans un ballon, jusqu'à ce que le chlore se dégage abondamment. L'acide iodique ainsi formé est précipité d'abord à l'état d'iodate de baryte comme dans la méthode précédente, et l'iodate de baryte est ensuite décomposé par l'acide sulfurique. (M. Millon.)

Pour décomposer facilement l'iodate de baryte, on le met en suspension dans 15 fois son poids d'eau, et l'on ajoute au liquide $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide azotique. La liqueur est chauffée jusque vers 90°, puis traitée peu à peu par de l'acide sulfurique. L'acide azotique maintient en dissolution une certaine quantité d'iodate de baryte dont la précipitation par l'acide sulfurique devient ainsi plus facile. (M. Jacquelain.)

4° L'iode produit avec l'acide hypochlorique de l'acide iodique et du perchlorure d'iode qu'on sépare aisément par l'action de la chaleur. On obtient ainsi de l'acide iodique très pur. (Davy.)

ACIDE PERIODIQUE. IO^7.

I.......	1586,00	69,38
O^7.....	700,00	30,62
	2286,00	100,00

Cet acide a été découvert par MM. Magnus et Ammermüller.

Propriétés.

L'acide periodique n'est pas connu à l'état anhydre; il cristallise avec 5 équivalents d'eau sous forme de prismes rhomboïdaux obliques qui

attirent l'humidité de l'air ; l'eau de cet hydrate peut être remplacée en totalité ou en partie par des bases (M. Langlois). L'acide periodique fond à 130°, et perd son eau de cristallisation vers 200°, en même temps qu'il se décompose en oxygène et en acide iodique. Il est immédiatement détruit par les acides sulfureux, chlorhydrique et sulfhydrique.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution alcoolique se transforme peu à peu en acide iodique.

La propriété caractéristique de l'acide periodique est de former avec la soude un sel basique à peine soluble dans l'eau, mais très soluble dans l'acide azotique faible.

Analyse.

La composition de l'acide periodique peut se déduire de l'analyse du periodate d'argent anhydre AgO,IO^7.

Préparation.

Cet acide prend naissance lorsqu'on traite par un courant de chlore de l'iodate de soude très alcalin : $NaO,IO^5 + 2Cl = 2NaCl + (NaO)^2,IO^7$.

Le periodate de soude bibasique se précipite sous forme de houppes soyeuses ; on le dissout dans l'acide azotique, et l'on ajoute à cette dissolution de l'azotate d'argent ; il se précipite du periodate d'argent $2AgO,3HO,IO^7$ que l'on traite par l'acide azotique bouillant ; le sel se dissout, et, par le refroidissement, on obtient des cristaux jaunes-rougeâtres d'un sel anhydre AgO,IO^7. Ces cristaux sont décomposés par l'eau froide en acide periodique qui reste dissous et en un sel basique qui se précipite. En traitant ce précipité par l'acide azotique, on obtient des cristaux jaunes qui peuvent servir à la préparation d'une nouvelle quantité d'acide periodique en dissolution.

On peut aussi précipiter par l'azotate de plomb une dissolution de periodate de soude dans l'acide azotique ; en décomposant le periodate de plomb ainsi obtenu $3PbO,2HO,IO^7$ par l'acide sulfurique étendu, on isole l'acide periodique. On a soin de ne pas employer un excès d'acide sulfurique, car l'acide periodique cristalliserait alors très difficilement. (M. Bengiesser.)

L'iodate de baryte, calciné avec précaution à une température voisine du rouge, laisse dégager de l'iode et de l'oxygène, et se transforme en periodate basique $5BaO,I^2O^7$; ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne de l'acide periodique. Mais les deux préparations indiquées ci-dessus sont préférables. (M. Rammelsberg.)

ACIDE HYPO-IODIQUE. IO^4.

L'acide hypo-iodique a été découvert et étudié par M. Millon.

Propriétés.

Ce composé se présente sous forme d'une poudre amorphe, d'un jaune de soufre plus ou moins vif, suivant le mode de préparation par lequel on l'a obtenu. Il n'est altéré que très lentement par la lumière ; la chaleur le décompose en iode et en acide iodique, vers 180°. L'eau bouillante le décompose de la même manière ; mais l'eau froide ne l'altère pas et ne paraît pas le dissoudre. L'alcool est sans action sur l'acide hypo-iodique. L'acide azotique agit sur lui comme l'eau. L'acide sulfurique le dissout à l'aide de la chaleur, et donne, par le refroidissement, un composé qui a pour formule : $IO^4 + 2(SO^3,HO)$.

Les alcalis en dissolution dans l'eau, en réagissant sur l'acide hypo-iodique, forment des iodates et produisent en outre les différents corps qui résultent de l'action de l'iode sur les alcalis.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide hypo-iodique en chauffant un poids connu de ce corps avec de la chaux qui retient l'iode et laisse dégager l'oxygène dont on peut mesurer le volume ou déterminer le poids en pesant le mélange de chaux et d'acide hypo-iodique avant et après l'expérience. On arrive ainsi à la formule IO^4.

Préparation.

On chauffe dans un creuset de platine 1 partie d'acide iodique et 5 parties d'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un dégagement abondant d'oxygène et ensuite d'iode. L'acide est fortement coloré en vert ; on le place sous une cloche dont l'atmosphère est sèche ; au bout de plusieurs jours il se forme un dépôt cristallin jaunâtre qu'on recueille et qu'on dessèche sur de la porcelaine dégourdie. L'excès d'acide sulfurique étant enlevé, on traite le produit par l'eau et par l'alcool. On obtient ainsi de l'acide sous-hypo-iodique, composé qui sera décrit plus loin. Cet acide, chauffé jusqu'à 150° laisse dégager de l'iode et se convertit en acide hypo-iodique.

L'iode réduit en poudre fine, et traité à froid par l'acide azotique contenant 1 ou 2 équivalents d'eau, se transforme en un corps jaune, pulvérulent, dont on peut séparer une petite quantité d'acide hypo-iodique, en le desséchant sur de la porcelaine dégourdie et en le soumettant à des lavages à l'eau et à l'alcool qui enlèvent l'acide iodique et l'iode interposés.

ACIDE SOUS-HYPO-IODIQUE. $I^5O^{19} = 4IO^3 + IO^7$.

Cet acide a été obtenu par M. Millon.

Il ressemble beaucoup, par ses propriétés physiques et chimiques, à l'acide hypo-iodique ; soumis à l'action de la chaleur, il dégage de l'oxygène et produit de l'acide hypo-iodique.

$$4I^5O^{19} = 19IO^4 + I.$$

On le prépare comme il a été dit ci-dessus, et on l'analyse de la même manière que l'acide hypo-iodique.

On peut le considérer comme une combinaison d'acide periodique et d'acide iodeux (corps non isolé) :

$$I^5O^{19} = 4IO^3 + IO^7.$$

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE IODHYDRIQUE. HI.

H	12,50	0,78	2 vol.
I	1586,00	99,22	2 vol.
	1598,50	100,00	Éq. en vol. 4 vol.

Propriétés.

L'acide iodhydrique, dont on doit la découverte à Gay-Lussac, est un gaz incolore, fumant à l'air, d'une odeur forte et irritante, d'une densité égale à 4,443. Il est aussi soluble dans l'eau que les acides chlorhydrique et bromhydrique, avec lesquels il a beaucoup d'analogie ; sa dissolution, soumise à l'ébullition, laisse dégager du gaz iodhydrique et distille ensuite intégralement à 128°, lorsque sa densité devient égale à 1,07.

Le gaz acide iodhydrique n'est pas altéré par l'air sec ; mais en présence de l'eau et de l'air, il se décompose peu à peu : l'oxygène s'unit à l'hydrogène de cet acide pour former de l'eau, et l'iode devient libre. Une dissolution d'acide iodhydrique, abandonnée à elle-même dans un vase mal fermé, se colore rapidement en brun ; cette teinte disparaît ensuite peu à peu, et la liqueur ne présente plus qu'une couleur jaunâtre à peine sensible. Dans ce cas, l'iode se sépare de la dissolution et cristallise souvent en octaèdres volumineux d'une grande régularité. La coloration brune résulte de la propriété que possède l'iode d'être soluble dans l'acide

iodhydrique. La décoloration est due à l'action subséquente de l'oxygène sur l'acide iodhydrique : $HI, I + O = HO + 2I$.

Quand on soumet la dissolution d'acide iodhydrique à l'action de la chaleur, on reconnaît que le point d'ébullition se fixe bientôt à 128°, quelle que soit la concentration primitive de la liqueur ; il passe alors à la distillation un hydrate à proportions définies représenté par la formule $HI, 11HO$. (M. Bineau.)

L'iode se dissout dans l'acide iodhydrique et forme une liqueur d'un brun rouge foncé qui contient 9 équivalents d'eau quand on l'amène à son maximum de concentration, et qui bout à 142°, en se décomposant. Cette dissolution contient une combinaison d'hydrogène et d'iode qui peut être représentée par 1 équivalent d'hydrogène et 5 équivalents d'iode ; 3 de ces équivalents sont précipités quand on ajoute de l'eau à la liqueur. Plusieurs chimistes admettent qu'il reste alors en dissolution une combinaison particulière d'iode et d'hydrogène HI^2.

L'acide iodhydrique est décomposé par une chaleur rouge en iode et en hydrogène ; mais quelque intense que soit la chaleur, une partie de cet acide échappe toujours à la décomposition. Le chlore et le brôme décomposent l'acide iodhydrique en s'emparant de son hydrogène et mettent tout l'iode en liberté. Le mercure, au contraire, s'empare de l'iode et élimine l'hydrogène de cet acide.

Ces diverses réactions indiquent que l'affinité de l'iode pour l'hydrogène est plus faible que celle du chlore et du brôme pour ce même corps. L'affinité de l'iode pour l'oxygène paraît être, au contraire, plus énergique que celle du brôme et du chlore pour l'oxygène ; en effet, l'iode chasse le chlore du chlorate de potasse et produit de l'iodate de potasse.

L'acide iodhydrique, soumis à un froid très vif, a été liquéfié et solidifié (M. Faraday). L'acide solide est incolore et présente l'aspect de la glace.

L'acide azotique, l'acide sulfureux, le sulfate de protoxyde de fer, décomposent l'acide iodhydrique et donnent un dépôt d'iode. La plupart des métaux s'emparent de l'iode contenu dans l'acide ioddhydrique et mettent son hydrogène en liberté.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide iodhydrique ; il se dépose de l'iode et il se dégage de l'acide sulfureux ; mais l'iode transforme l'acide sulfureux en dissolution étendue en acide sulfurique et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique. L'acide arsénique décompose aussi l'acide iodhydrique, détermine un dépôt d'iode et forme de l'acide arsénieux ; du reste, en faisant agir de l'iode sur l'acide arsénieux en présence d'une quantité d'eau suffisante et à chaud, on obtient de l'acide arsénique et de l'acide iodhydrique. (M. Selmi.)

Analyse.

La composition de l'acide iodhydrique correspond à celle des acides chlorhydrique et bromhydrique. On ne peut pas l'analyser, comme ces deux acides, en le chauffant avec du potassium dans une cloche courbe placée sur le mercure, parce que ce dernier métal décompose à froid l'acide iodhydrique ; mais on peut déterminer sa composition d'une manière indirecte. Si l'on ajoute la demi-densité de l'hydrogène à la demi-densité de la vapeur d'iode, on obtient la densité de l'acide iodhydrique. En effet :

$$\begin{array}{l} 0{,}0346 = \frac{1}{2} \text{ densité de l'hydrogène;} \\ 4{,}3580 = \frac{1}{2} \text{ densité de vapeur d'iode.} \\ \hline 4{,}3926 \end{array}$$

Ce nombre 4,3927 se rapproche beaucoup, comme on le voit, du nombre 4,443, que l'expérience donne pour la densité de l'acide iodhydrique.

La proportion suivante donne la quantité d'hydrogène contenue dans 100 parties d'acide iodhydrique.

$$4{,}3927 : 0{,}0347 :: 100\, x.$$
$$x = 0{,}78.$$

100 parties d'acide iodhydrique sont donc formées de 99,22 d'iode et de 0,78 d'hydrogène. On remarquera combien est grande la différence qui existe entre les quantités pondérales des deux éléments de cette combinaison, où ils entrent cependant à volumes égaux.

On déduit de la composition précédente l'équivalent de l'iode, qui n'est autre que la quantité d'iode se combinant à 12,50 d'hydrogène pour former l'acide iodhydrique : on trouve que cet équivalent est 1586.

L'équivalent de l'acide iodhydrique devient alors $1586 + 12{,}50 = 1598{,}50$. Cette quantité sature 1 équivalent de base et représente 4 volumes d'acide iodhydrique.

Préparation de l'acide iodhydrique gazeux.

On ne peut préparer l'acide iodhydrique en traitant l'iodure de sodium par l'acide sulfurique, parce qu'il se formerait dans ce cas un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

On obtient cet acide en décomposant par l'eau l'iodure de phosphore, qui se transforme ainsi en acide phosphoreux et en acide iodhydrique : $PhI^3 + 3HO = 3HI + PhO^3$ (Gay-Lussac). La réaction de l'iode sur le phosphore étant très vive, la préparation de l'iodure de phosphore présente

quelques dangers : aussi dispose-t-on l'expérience de telle sorte que la combinaison se fasse lentement et que la vapeur seule de l'iode agisse sur le phosphore humide.

L'expérience se fait dans un tube de verre étroit, fermé à l'une de ses extrémités et portant à l'autre un tube à dégagement ; on y place des couches alternatives de phosphore humide, de verre concassé et d'iode. On chauffe légèrement, afin de déterminer la réaction. L'iodure de phosphore ne se produit ainsi qu'en petite quantité à la fois et se trouve décomposé immédiatement par l'eau. L'acide iodhydrique qui se dégage ne peut être recueilli ni sur le mercure qui le décompose, ni sur l'eau qui le dissout. On doit donc, comme pour le chlore gazeux, le faire arriver dans des flacons remplis d'air sec ; l'acide iodhydrique, étant plus lourd que l'air, le déplace peu à peu, et finit par remplir complétement les flacons.

Les proportions employées dans les laboratoires pour préparer l'acide iodhydrique sont 1 gramme de phosphore et 8 grammes d'iode ; on n'ajoute que la quantité d'eau nécessaire pour humecter le verre qui sépare le phosphore de l'iode ; si l'on dépassait la proportion de phosphore que nous venons d'indiquer, on produirait de l'hydrogène phosphoré qui se combinerait avec l'acide iodhydrique pour former un corps volatil, cristallisant en cubes parfaitement définis, qu'on appelle *iodhydrate d'hydrogène phosphoré*, et qui a pour formule PhH^3, HI.

On peut encore préparer l'acide iodhydrique en faisant chauffer dans un petit ballon un mélange à parties égales d'iode et d'acide hypophosphoreux en dissolution très concentrée. (F. d'Arcet.)

Préparation de l'acide iodhydrique en dissolution.

On obtient l'acide iodhydrique en dissolution dans l'eau en saturant de l'eau avec le gaz obtenu par l'une des méthodes précédentes. Mais on prépare cette dissolution avec plus de facilité en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans de l'eau qui tient en suspension de l'iode très divisé. L'iode décompose l'acide sulfhydrique, s'empare de son hydrogène pour former de l'acide iodhydrique et produit un dépôt de soufre : $I + HS = S + HI$.

On peut dans cette préparation remplacer l'iode par l'iodure de plomb ; il se forme dans ce cas du sulfure de plomb.

L'opération est terminée quand tout l'iode ou l'iodure de plomb a été transformé en acide iodhydrique. On chasse alors l'excès d'acide sulfhydrique qui se trouve dans la liqueur en faisant bouillir la dissolution pendant quelques instants.

COMBINAISON DE L'IODE AVEC L'AZOTE.

IODURE D'AZOTE.

L'iode absorbe directement le gaz ammoniac et se change en un liquide brun auquel on a donné la formule $(AzH^3)^3,I^2$. Ce composé, traité par l'eau, donne naissance à une poudre noire fulminante qu'on obtient d'une manière plus simple en agitant directement de l'iode avec un excès d'ammoniaque liquide et lavant le précipité avec l'eau.

C'est ainsi que Courtois obtint pour la première fois ce corps fulminant, auquel on a donné le nom d'*iodure d'azote*.

L'iodure d'azote est très détonant; toutefois il perd cette propriété quand il se trouve en présence d'un excès d'ammoniaque.

Il se décompose avec explosion lorsqu'on le frotte, même sous l'eau. Quand il est sec, il est presque intangible ; il suffit de le jeter sur l'eau pour le faire détoner. Une légère vibration, une faible élévation de température déterminent sa décomposition. L'iodure d'azote est encore plus dangereux à manier que le chlorure d'azote.

Lorsque l'iodure d'azote est humide, il se décompose lentement à l'air en donnant de l'azote, de l'acide iodique et de l'acide iodhydrique. L'eau bouillante, les dissolutions de potasse, de soude, l'iodhydrate d'ammoniaque le décomposent rapidement. L'acide sulfhydrique en réagissant sur l'iodure d'azote produit de l'acide iodhydrique, de l'ammoniaque et un dépôt de soufre.

Analyse.

Gay-Lussac attribua à l'iodure d'azote la formule AzI^3, d'après laquelle ce composé correspondrait au chlorure d'azote $AzCl^3$ et à l'ammoniaque AzH^3. Mais des expériences multipliées ont amené plusieurs chimistes à admettre la présence de l'hydrogène dans ce composé.

Quand on fait détoner, en effet, sous une cloche une petite quantité d'iodure d'azote, il se forme toujours de l'iodhydrate d'ammoniaque que l'on peut recueillir et doser. En opérant sur $0^{gr},05$ d'iodure d'azote sec décomposé de cette manière, M. Marchand obtint des nombres qui lui firent adopter la formule AzH^2I.

M. Bineau fit l'analyse de l'iodure d'azote en dosant séparément l'iode, l'azote et l'hydrogène. En décomposant l'iodure d'azote par une dissolution étendue d'acide sulfhydrique, on le transforme en un mélange d'acide iodhydrique et d'iodhydrate d'ammoniaque. L'iode de l'acide libre est dosé au moyen d'une dissolution alcaline titrée. L'iode total est déterminé à l'état d'iodure d'argent, en ajoutant à la liqueur de l'azotate d'ar-

gent. On trouve que cette quantité d'iode est précisément double de la première. La liqueur contenait donc des équivalents égaux d'acide iodhydrique et d'iodhydrate d'ammoniaque.

On précipite l'excès d'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique et l'on sépare le chlorure et l'iodure d'argent ; l'ammoniaque est ensuite précipitée par le chlorure de platine, et le poids de ce précipité fait connaître l'azote.

Une dissolution étendue de sulfite d'ammoniaque attaque et dissout l'iodure d'azote ; l'iode passe à l'état d'acide iodhydrique. La quantité de sulfite nécessaire pour convertir l'iode total en acide iodhydrique est précisément la moitié de celle que donne le calcul, en supposant que l'iodure ne contienne pas d'hydrogène ; il faut donc admettre que ce composé renferme la moitié de l'hydrogène nécessaire pour convertir l'iode total en acide iodhydrique.

M. Bineau a vérifié ces résultats par un grand nombre d'expériences qui lui font adopter définitivement la formule $AzHI^2$.

Préparation.

On prépare en général l'iodure d'azote en versant de l'ammoniaque caustique sur de l'iode réduit en poudre fine et laissant les deux corps en contact pendant un quart d'heure environ. L'iode est transformé en une poudre noire qu'on lave avec soin, et qu'on fait sécher sur du papier à filtrer. Cette préparation ne doit être faite que sur de très petites quantités : quand l'iodure d'azote est encore humide, on le fractionne sur différents papiers pour que les détonations soient moins dangereuses. Chaque papier ne doit contenir que 1 ou 2 centigrammes d'iodure d'azote ; cette quantité est suffisante pour produire une forte détonation par le contact d'une barbe de plume.

On peut encore préparer l'iodure d'azote en dissolvant l'iode dans l'eau régale, et en versant dans la liqueur un excès d'ammoniaque ; le corps noir qui se précipite est de l'iodure d'azote. (M. Mitscherlich.)

On obtient aussi l'iodure d'azote en dissolvant d'abord l'iode dans l'alcool, y versant ensuite de l'ammoniaque et ajoutant de l'eau dans la liqueur de manière à déterminer la précipitation de l'iodure d'azote. Ce corps préparé ainsi paraît être beaucoup moins détonant que l'iodure obtenu par les méthodes précédentes. Ainsi on peut le frotter sous l'eau avec une baguette de verre sans qu'il fasse explosion. (Sérullas.)

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE CHLORE.

PROTOCHLORURE D'IODE. ICl.

Ce composé est liquide, d'une couleur jaune rougeâtre, d'une consistance oléagineuse; il a une odeur piquante, une saveur faiblement acide et plutôt astringente. Il attire rapidement l'humidité de l'air. L'alcool et l'eau le dissolvent en se colorant en jaune; l'éther le précipite sans altération de sa dissolution aqueuse. Cette dissolution, soumise à l'action de la chaleur, dégage du chlore et se colore en brun en dissolvant l'iode mis en liberté.

Le protochlorure d'iode peut dissoudre une certaine quantité d'iode, qui s'en sépare quand on le soumet à la distillation.

L'ammoniaque produit avec lui du chlorhydrate d'ammoniaque et le composé fulminant connu sous le nom d'*iodure d'azote*. (M. Mitscherlich.)

On obtient le protochlorure d'iode en faisant agir le chlore sur l'iode en excès. On peut aussi le préparer en distillant un mélange de 1 partie d'iode et de 4 parties de chlorate de potasse. Il se forme de l'iodate et du perchlorate de potasse, et il se dégage de l'oxygène et du chlorure d'iode.

PERCHLORURE D'IODE. ICl^3.

Le perchlorure d'iode est solide et cristallisable, d'une couleur jaune. Il est déliquescent, et répand à l'air des fumées blanches qui rappellent l'odeur du chlore et de l'iode. L'acide sulfurique le précipite de sa dissolution aqueuse.

L'alcool et l'éther anhydre décomposent le perchlorure d'iode; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide iodique et du protochlorure d'iode. L'acide iodique reste sous forme d'une poudre blanche.

Le perchlorure d'iode se décompose en partie quand on le soumet à la distillation; il dégage une certaine quantité de chlore qu'il reprend lorsque la température s'abaisse.

Lorsqu'on dissout dans l'eau le perchlorure d'iode et qu'on sature la dissolution par du carbonate de soude, il se forme du chlorure de sodium et de l'iodate de soude; il se précipite en même temps une grande quantité d'iode. C'est ce qu'indique l'égalité suivante :



$$5ICl^3 + 18(NaO,CO^2) = 3(NaO,IO^5) + 15NaCl + 2I + 18CO^2.$$

Si l'on fait passer du chlore dans de l'eau qui tient de l'iode en suspension, il se forme d'abord du perchlorure d'iode ICl^3; sous l'influence

d'un grand excès de chlore et d'une proportion d'eau considérable, la liqueur se décolore et ne contient plus alors que de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodique. Mais si l'on ajoute de l'acide sulfurique à cette dissolution, on voit se précipiter du perchlorure d'iode qui se forme de nouveau.

On prépare le perchlorure d'iode en soumettant l'iode à l'action d'un courant de chlore sec et en excès.

Le perchlorure d'iode se combine avec certains chlorures métalliques, tels que les chlorures de potassium, de magnésium et le chlorhydrate d'ammoniaque. Ces composés ont pour formule générale MCl,ICl^3. Ils cristallisent en prismes bien définis, de couleur jaune. Pour les obtenir, on traite directement une dissolution saturée d'un chlorure métallique par le chlorure d'iode ; on ajoute de l'acide chlorhydrique chaud et concentré, qui détermine la cristallisation du sel par le refroidissement.

Ces composés peuvent se produire dans un grand nombre de circonstances, et notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les iodates.

COMBINAISONS DE L'IODE AVEC LE BROME.

Ces composés sont solubles dans l'eau ; leurs dissolutions décolorent immédiatement le tournesol sans le rougir.

Le protobromure est solide, d'un brun rougeâtre ; il est volatil et peut cristalliser par sublimation. On l'obtient en traitant l'iode en excès par le brôme.

Le perbromure est liquide et d'une couleur encore plus foncée que celle du brôme. On le prépare en faisant agir le brôme en excès sur l'iode.

FLUOR.

Équivalent : Fl = 235,43.

On appelle *fluor* ou *phtore* un corps simple qu'on suppose exister dans un minéral très répandu dans la nature et connu sous le nom de *spath fluor*. Ce minéral contient du calcium : Ampère le considéra le premier comme une combinaison de ce métal avec un corps simple particulier, le *phtore*, analogue au chlore, au brôme et à l'iode. On trouve dans la nature d'autres fluorures métalliques, le fluorure de fer, par exemple ; mais ils sont beaucoup plus rares que le fluorure de calcium.

Les fluorures naturels ou artificiels présentent, dans l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, de l'analogie avec les chlorures, bromures et iodures. Ainsi les combinaisons qui ont été obtenues cristallisées, dans ces quatre classes de corps, sont isomorphes entre elles. (Berzelius.)

Ces combinaisons possèdent cependant certaines propriétés qui les éloignent des chlorures, des bromures et des iodures. Ainsi le fluorure de calcium est presque insoluble dans l'eau ; le chlorure, le bromure, l'iodure de calcium sont déliquescents. Les fluorures de baryum, de strontium, de magnésium, d'aluminium sont insolubles ou à peine solubles ; les chlorures, bromures et iodures formés par les mêmes métaux sont très solubles. Le fluorure d'argent est soluble dans l'eau ; il paraît inaltérable à la lumière, il est facilement décomposé par la chaleur ; de plus, il paraît retenir toujours de l'eau en combinaison ; le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent sont anhydres, insolubles dans l'eau, décomposables par la lumière, inaltérables par la chaleur. Des observations analogues paraissent s'appliquer aux composés de mercure. Ainsi la dissolution d'azotate de protoxyde de mercure n'est pas précipitée par l'acide fluorhydrique, tandis qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc de protochlorure de mercure. L'acide aurique n'est point attaqué par l'acide fluorhydrique ; les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique le dissolvent ou l'attaquent avec facilité. (Fremy.)

On a fait de nombreuses tentatives pour isoler le fluor ; mais ce corps n'a jamais été obtenu à l'état de pureté, et il a été impossible d'étudier ses principales propriétés.

H. Davy traita le fluorure d'argent par le chlore ; il se forma du chlorure d'argent. En opérant dans un vase de verre, il se produisit du fluo-

rure de silicium, et dans un vase de platine, du fluorure de platine. Davy imagina de se servir de vases taillés en spath fluor; il voulait opérer la combustion du fluorure de phosphore dans des appareils de ce genre; mais il ne put donner suite à ce projet.

Dans ces dernières années, MM. Knox et ensuite M. Louyet examinèrent de nouveau la décomposition des fluorures d'argent par le chlore ou par l'iode dans des vases taillés en spath fluor. M. Louyet conclut de ses expériences que le fluor est gazeux, incolore, d'une odeur très pénétrante; qu'il décompose l'eau à la température ordinaire, qu'il attaque très faiblement le verre; enfin qu'il agit sur presque tous les métaux, excepté sur l'or et le platine, avec lesquels il ne se combine qu'à l'état naissant : il est probable que le gaz obtenu dans ces circonstances était un mélange de chlore, d'oxygène et d'acide fluorhydrique.

M. Knox a tenté de décomposer par la pile de l'acide fluorhydrique liquide placé dans un vase de spath fluor. Il a obtenu un gaz inflammable, ce qui peut s'expliquer en admettant que l'acide sur lequel il a opéré contenait de l'eau.

En raison des difficultés nombreuses que présentaient ces différents essais, on voit qu'ils sont loin d'être décisifs, et que de nouvelles recherches sont nécessaires pour déterminer les propriétés du fluor, qui probablement n'a jamais été obtenu à l'état de liberté.

COMBINAISON DU FLUOR AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE FLUORHYDRIQUE. HFl.

H	12,50	5,04
Fl	235,43	94,96
	247,93	100,00

On donne le nom d'*acide fluorhydrique* ou *phtorhydrique* à l'acide que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor.

Propriétés.

L'acide fluorhydrique, lorsqu'il est aussi concentré que possible, est un liquide incolore qui répand à l'air des fumées blanches épaisses. Il entre en ébullition vers 20°; il n'a été congelé par aucun froid. Sa densité est 1,06.

Une goutte de cet acide que l'on jette dans l'eau s'y dissout en faisant entendre un sifflement comparable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau.

Quand on soumet à la distillation de l'acide fluorhydrique très dilué, le point d'ébullition s'élève jusqu'à 120°; l'acide qui passe alors dans le récipient est un hydrate à proportions définies représenté par la formule HFl,4HO. La densité de cet hydrate est 1,15 environ; elle est donc supérieure à celle de l'acide au maximum de concentration. (M. Bineau.)

L'acide fluorhydrique concentré est un des corps les plus corrosifs que l'on connaisse : une petite quantité de cet acide qui tombe sur la peau produit au bout de quelque temps une ampoule douloureuse accompagnée d'accès de fièvre; la cicatrisation de cette brûlure est toujours très lente.

Les métalloïdes sont en général sans action sur l'acide fluorhydrique, excepté le bore et le silicium qui n'a pas été calciné. Tous les métaux, excepté le mercure, l'argent, l'or, le platine et le plomb, décomposent l'acide fluorhydrique, s'emparent du fluor et mettent l'hydrogène en liberté. Le potassium produit une explosion, avec dégagement de lumière, au contact de l'acide concentré.

Lorsqu'on fait arriver lentement sur du potassium les vapeurs d'acide fluorhydrique concentré qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur le spath fluor, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient une dissolution de fluorure de potassium. Cette expérience prouve donc que l'acide fluorhydrique concentré contient de l'eau. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

La réaction la plus remarquable de l'acide fluorhydrique est celle qu'il exerce sur la silice, et en général sur tous les corps qui contiennent du silicium. A la température ordinaire, l'acide fluorhydrique décompose la silice pour former de l'eau et un corps gazeux appelé *fluorure de silicium* ou *acide fluosilicique*. C'est sur cette réaction qu'est fondée la gravure sur verre par l'acide fluorhydrique. En recouvrant une lame de verre d'une couche de cire, qu'on enlève à certains endroits avec un instrument d'acier, puis en appliquant sur le verre, au moyen d'un pinceau, de l'acide fluorhydrique étendu, les parties de verre qui ont été mises à découvert se trouvent profondément corrodées par l'acide. On emploie quelquefois, dans la gravure sur verre, au lieu d'acide fluorhydrique en dissolution, la vapeur de cet acide. On place la lame de verre au-dessus d'une boîte de plomb qui contient un mélange de spath fluor et d'acide sulfurique qu'on chauffe modérément. Les traits ainsi obtenus sont opaques; avec l'acide liquide ils sont transparents.

On utilise souvent dans l'analyse l'action de l'acide fluorhydrique sur les substances siliceuses pour attaquer les silicates, qui résistent à l'action de presque tous les acides.

Des expériences récentes semblent prouver que l'acide fluorhydrique concentré peut être entièrement privé d'eau.

Si l'on fait passer les vapeurs de cet acide dans un tube de platine con-

tenant de l'acide phosphorique anhydre, on obtient un gaz incolore, fumant à l'air comme les hydracides précédemment étudiés; ce gaz paraît être l'acide fluorhydrique anhydre. Il n'exerce pas d'action sensible sur le verre sec. (M. Louyet.)

On obtient de l'acide fluorhydrique anhydre en soumettant à la distillation dans une cornue de platine du fluorhydrate de fluorure de potassium : le récipient, qui doit être également de platine, est placé dans un mélange de glace et de sel.

L'acide fluorhydrique anhydre est liquide, très volatil; il entre immédiatement en ébullition lorsqu'on le retire du mélange réfrigérant; il répand à l'air des vapeurs dont l'intensité peut être comparée à celles qui sont produites par l'acide sulfurique anhydre. (Fremy.)

Analyse.

L'analyse de l'acide fluorhydrique se fait d'une manière indirecte. On transforme complétement un poids connu de spath fluor en sulfate de chaux, au moyen de l'acide sulfurique; on calcine pour chasser l'excès d'acide, on pèse le sulfate, et sa composition, qui est connue, permet de calculer la quantité de calcium qu'il contient. En admettant que le spath fluor n'est formé que de calcium et de fluor, on a donc par différence le poids du fluor qui a été transformé en acide fluorhydrique.

D'après la composition du sulfate de chaux, on peut représenter ainsi la réaction : $CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl$.

Si p est le poids du calcium déterminé comme il vient d'être dit, on aura le poids de l'hydrogène qui s'est combiné avec le fluor en posant la proportion : $Ca : p :: H : x$, qui donne x, H et Ca représentant des nombres connus.

On trouve, par cette méthode, que 100 parties d'acide fluorhydrique contiennent 5,04 d'hydrogène et 94,96 de fluor.

Par analogie avec les hydracides formés par le chlore, le brôme et l'iode, on admet que l'acide fluorhydrique résulte de la combinaison de volumes égaux de fluor et d'hydrogène unis sans condensation; que son équivalent est représenté par 4 volumes, et qu'il se compose de 1 équivalent d'hydrogène et de 1 équivalent de fluor.

Toutefois, le fluor n'étant pas connu à l'état de liberté, on ne peut indiquer que d'une manière hypothétique le volume de fluor qui entre dans l'acide fluorhydrique.

Préparation.

Les détails relatifs à la préparation de l'acide fluorhydrique ont été donnés en 1810 par Gay-Lussac et M. Thenard.

L'acide fluorhydrique se prépare en traitant le spath fluor par l'acide ulfurique concentré et récemment bouilli :



$$CaFl + SO^3,HO = CaO,SO^3 + HFl.$$

L'opération ne peut être faite dans une cornue de verre, qui serait attaquée par l'acide fluorhydrique : on emploie ordinairement un appareil distillatoire de plomb, ou mieux de platine, qui se compose d'une cornue pouvant se démonter en deux parties (pl. X, fig. 11.)

On introduit en A du spath fluor pulvérisé sur lequel on verse 3 parties d'acide sulfurique monohydraté.

Pour que le spath fluor soit attaqué complétement par l'acide sulfurique, il est indispensable de le réduire en poudre très fine ; on doit même le soumettre préalablement à une calcination au rouge pour le rendre plus facilement attaquable.

On recouvre la cornue de son chapiteau B en appliquant sur la jointure un lut gras ou un lut composé de pâte de porcelaine et de farine de graine de lin, et l'on adapte au col de la cornue un récipient de plomb C qui plonge dans de l'eau froide ou mieux dans de la glace.

En élevant la température à 130° environ, on détermine la décomposition du spath fluor par l'acide sulfurique et la volatilisation de l'acide fluorhydrique qui se condense dans le récipient C : pour faciliter cette condensation on ajoute dans le récipient quelques grammes d'eau distillée ; mais cette addition ne doit être faite que dans les cas où l'on ne se propose pas de préparer un acide très concentré.

Si le spath fluor et l'acide sulfurique employés pour préparer l'acide fluorhydrique étaient purs, l'acide serait lui-même pur et incolore ; mais le spath fluor et l'acide sulfurique du commerce contiennent souvent des corps étrangers qui altèrent la pureté de l'acide fluorhydrique.

Il existe dans le spath fluor des sulfures qui produisent sous l'influence des acides un dépôt de soufre qui donne à l'acide fluorhydrique un aspect laiteux.

Le spath fluor est mélangé le plus souvent avec des matières siliceuses qui produisent avec l'acide fluorhydrique une certaine quantité d'acide hydrofluosilicique dont on constate la présence au moyen d'un sel de potasse qui forme dans la dissolution d'acide fluorhydrique impur un précipité blanc et gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse.

Le spath fluor contient aussi quelquefois des chlorures qui donnent naissance à de l'acide chlorhydrique, que l'on retrouve en dissolution dans l'acide fluorhydrique.

Enfin, une certaine quantité d'acide sulfurique se trouvant entraînée pendant la distillation, et cet acide étant le plus souvent nitreux, l'acide

fluorhydrique contient quelquefois des traces d'acide sulfurique et d'acide azotique.

On voit donc que l'acide fluorhydrique préparé en distillant du spath fluor avec l'acide sulfurique du commerce peut contenir du soufre en suspension, et, de plus, des acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, hydrofluosilicique.

Lorsqu'un spath fluor contient une quantité considérable de silice, on doit le traiter à froid par l'acide sulfurique concentré qui donne naissance à du fluorure de silicium gazeux : lorsque le mélange ne r plus à l'air de fumées blanches, on peut admettre que la silice s'est transformée complétement en fluorure de silicium, et soumettre alors le mélange à la distillation, qui donnera de l'acide fluorhydrique sensiblement pur. (M. H. Rose.)

On obtient un acide entièrement pur en décomposant par l'acide sulfurique pur un fluorure obtenu artificiellement, dont on a préalablement constaté la pureté. L'acide fluorhydrique doit être conservé dans des flacons de plomb, ou mieux de platine ou d'or.

On a essayé de préparer l'acide fluorhydrique anhydre en décomposant le spath fluor par l'acide chlorhydrique gazeux; mais l'acide ainsi obtenu contient beaucoup d'acide chlorhydrique. (M. Kuhlmann.)

COMBINAISONS DU FLUOR AVEC LE BROME ET AVEC L'IODE.

Quand on fait arriver dans de l'eau qui tient de l'iode en suspension le produit de la réaction de 6 parties d'acide sulfurique concentré, 3 parties de spath fluor et 1 partie de peroxyde de manganèse, on forme un dépôt de paillettes cristallines qu'on pourrait prendre pour de l'iodure de plomb; mais, quoique l'on opère dans un appareil de plomb, ce composé ne contient pas de trace de plomb, et doit être considéré comme un fluorure d'iode. On obtient de la même manière un fluorure de brôme, qui est très soluble et qui ne donne point de cristaux. (M. Leeson.)

SOUFRE.

Equivalent : S = 200,00.

Propriétés.

Le soufre est un corps solide à la température ordinaire, d'un jaune clair particulier, insipide, inodore, acquérant par le frottement une odeur caractéristique, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, et en général dans les huiles grasses et dans les huiles essentielles. Il est beaucoup plus soluble dans le sulfure de carbone : 100 parties de ce liquide dissolvent à chaud 73 parties de soufre et 38 parties à la température ordinaire. (M. Payen.)

Le soufre est très friable : un bâton de soufre que l'on tient à la main se brise en produisant un craquement particulier qui résulte de la dilatation inégale des molécules.

Ce corps prend par le frottement l'électricité résineuse ou négative.

Sa densité est représentée par le nombre 2,087.

Le soufre entre en fusion à la température de 110° et en ébullition à 460°. Sa volatilité permet de le débarrasser aisément par la distillation des substances étrangères qu'il peut contenir.

M. Brame a fait l'étude microscopique des dépôts que la vapeur de soufre forme en se condensant sur les corps froids ; il a reconnu que le soufre peut prendre la forme d'*utricules*, c'est-à-dire de globules plus ou moins réguliers, dont l'extérieur est formé d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur est liquide. Ces utricules peuvent atteindre des dimensions de plusieurs millimètres ; elles conservent quelquefois l'état liquide pendant un temps très long. M. Brame a observé des phénomènes analogues sur plusieurs autres vapeurs, et notamment sur celles du sélénium, de l'iode, du phosphore et de l'acide arsénieux.

La densité de vapeur du soufre est égale à 6,617 ; elle a été déterminée par M. Dumas, qui de plus a constaté les modifications que subit le soufre entre son point de fusion et son point de volatilisation.

Le soufre fondu à 110° présente l'aspect d'un liquide jaune clair, transparent et mobile, et donne, par le refroidissement, du soufre à l'état solide et coloré en jaune, tel qu'il était avant la fusion.

En élevant graduellement la température du soufre, on reconnaît qu'entre 140° et 150° il prend une teinte d'un jaune foncé ; à 190° une teinte orangée : il acquiert alors une consistance visqueuse ; à 260°, il devient

brun : à cette température, sa viscosité est telle que le ballon dans lequel s'est opérée la fusion peut être renversé sans que le soufre s'écoule.

En continuant à élever la température, on voit le soufre reprendre quelque fluidité. Si, à ce moment, on le refroidit brusquement en le versant dans de l'eau froide, il reste pâteux, transparent, conserve sa couleur brune et prend une élasticité comparable à celle du caoutchouc, ce qui permet de l'étirer en longs fils. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que le soufre mou reprend sa couleur jaune et sa dureté primitives.

Cette transformation est d'autant plus lente que le soufre a été *trempé* à une température plus élevée ; elle se fait toujours de l'intérieur à l'extérieur. Pendant que le soufre mou repasse à l'état ordinaire, sa densité, qui n'est que 1,92, augmente peu à peu jusqu'à ce qu'elle atteigne le nombre 2,06.

Certains échantillons de soufre mou présentent une couleur rouge qui persiste après la fusion et la cristallisation. La dissolution de ce soufre rouge dans le sulfure de carbone laisse déposer d'abord des octaèdres, et ensuite des cristaux prismatiques. (M. C. Deville.)

Le soufre mou peut contenir jusqu'à 35 pour 100 d'une variété particulière de soufre qui est amorphe et complétement insoluble dans le sulfure de carbone à froid ou à chaud. Ce soufre amorphe se dissout dans l'alcool anhydre ; la dissolution chaude et saturée laisse déposer d'abord des cristaux prismatiques, puis des octaèdres. Le soufre amorphe se transforme en soufre ordinaire, cristallin et soluble dans le sulfure de carbone, quand on le soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau à la température de 100°, ou même par la seule action de la chaleur de 90 à 100° (M. C. Deville). Cette variété de soufre insoluble dans le sulfure de carbone a été obtenue dans d'autres circonstances, et notamment dans l'action de l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites. (MM. Fordos et Gélis.)

Le soufre mou possède une capacité calorifique plus grande que celle du soufre ordinaire. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient beaucoup plus rapidement à son état normal que lorsqu'on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, et il dégage une certaine quantité de chaleur en changeant de chaleur spécifique. Ainsi, quand on porte du soufre mou dans une étuve maintenue à 98°, un thermomètre dont le réservoir est enveloppé par ce soufre s'élève bientôt jusqu'à 110°. Il reste stationnaire pendant deux ou trois minutes et redescend ensuite à 98°. (M. Regnault.)

On peut aussi rendre évidente la chaleur latente du soufre mou en le plongeant dans de l'eau dont la température est un peu inférieure à 100°. La chaleur qu'abandonne le soufre devient bientôt assez grande pour faire entrer l'eau en pleine ébullition.

Le soufre retiré de certaines combinaisons peut se présenter à l'état

solide ou à l'état mou ; l'eau régale sépare du sulfure de cuivre du soufre mou et de couleur citrine. (M. Selmi.)

Le soufre cristallise facilement et présente la propriété singulière d'affecter deux formes incompatibles. L'une de ces formes est l'octaèdre droit et allongé à base rhomboïdale, elle appartient au quatrième système cristallin : l'autre est le prisme oblique à base rhomboïdale, elle rentre dans le cinquième système cristallin. La propriété que possède le soufre de cristalliser sous deux formes incompatibles a été observée pour la première fois par M. Mitscherlich.

On obtient le soufre sous la première de ces formes, c'est-à-dire en octaèdres allongés, en le dissolvant dans certains liquides, et particulièrement dans le sulfure de carbone, et laissant la dissolution s'évaporer lentement. Il se dépose alors des cristaux transparents, inaltérables à l'air, entièrement semblables à ceux qu'on rencontre dans la nature. Mais lorsqu'on fond le soufre et qu'on le laisse refroidir lentement, il cristallise en longues aiguilles prismatiques ; la forme dominante de ces cristaux est un prisme oblique à base rhombe, appartenant au cinquième système cristallin ; cette forme est incompatible avec celle du soufre que l'on fait cristalliser à la température ordinaire dans un dissolvant. Les cristaux prismatiques de soufre, conservés pendant quelque temps, se modifient spontanément, perdent leur transparence, deviennent très friables, en augmentant notablement de densité, et se changent en une multitude de petits octaèdres allongés qui appartiennent au quatrième système cristallin, et ne diffèrent que par leur opacité des cristaux de soufre natif. Cette propriété explique l'opacité que présente toujours le soufre après sa fusion et son refroidissement.

Nous verrons quelquefois des corps simples ou composés affecter deux ou plusieurs formes différentes et incompatibles entre elles : c'est à ce phénomène que l'on a donné le nom de *dimorphisme* ou de *polymorphisme*.

Quand on dissout dans le sulfure du carbone du soufre récemment fondu, on obtient souvent un mélange de cristaux appartenant aux deux systèmes ; les octaèdres restent transparents et les aiguilles prismatiques deviennent opaques au bout de quelque temps. Lorsqu'on opère sur du soufre mou, les cristaux prismatiques dominent. (M. Pasteur.)

Une dissolution de soufre dans la benzine ou dans l'essence de térébenthine laisse déposer des cristaux prismatiques quand on l'évapore rapidement ; si on l'abandonne à l'évaporation spontanée, il se forme des cristaux octaédriques. (M. Payen.)

Le soufre possède une grande affinité pour l'oxygène. Il brûle dans ce gaz ou dans l'air à une température d'environ 150°, en produisant une belle flamme bleue et une odeur piquante, caractéristique, qui est celle des allumettes qu'on enflamme. Le produit de cette combustion est de

l'acide sulfureux, qui se trouve toujours mêlé d'une très petite quantité d'acide sulfurique.

Le soufre brûle avec vivacité, lorsqu'après l'avoir enflammé, on le porte dans un grand flacon rempli d'oxygène.

Il se combine directement avec l'hydrogène pour former un acide connu sous le nom d'*acide sulfhydrique;* mais ce n'est jamais ainsi qu'on obtient cet acide, car le soufre et l'hydrogène ne s'unissent facilement qu'à l'état naissant, c'est-à-dire au moment où ils sortent d'une combinaison.

Le soufre s'unit au chlore, au brôme, à l'iode et à la plupart des métaux. Quelques métaux, comme le fer, le cuivre, l'argent, peuvent même s'enflammer dans la vapeur de soufre, et y brûler avec autant de vivacité que dans l'oxygène ou dans le chlore.

État naturel.

Le soufre est très répandu dans la nature ; on le trouve surtout en combinaison avec les métaux. Il existe à l'état natif dans les terrains volcaniques. Il entre dans la composition du plâtre, des sulfates de baryte, de strontiane, etc. Uni à l'hydrogène, il fait partie d'un grand nombre d'eaux minérales. On le rencontre aussi dans certaines substances animales, quelques huiles essentielles, etc.

Les plus beaux échantillons de soufre natif viennent de Sicile, où on les trouve en cristaux dérivant d'un octaèdre du quatrième système, et disséminés sur du sulfate de strontiane.

Extraction du soufre.

Le soufre employé dans l'industrie est extrait ordinairement de terrains appelés *solfatares*, qui le contiennent à l'état natif.

Le soufre est tiré en grande partie de la Sicile, qui produit annuellement environ 50 millions de kilogrammes de soufre. Les minerais de Sicile sont fort riches et renferment de 30 à 50 pour 100 de soufre.

On extrait le soufre par distillation, ou simplement par fusion dans de grandes chaudières de fonte, lorsque la mine est très riche ; les matières étrangères se déposent au fond des chaudières et l'on enlève le soufre fondu avec des cuillers.

Le soufre a besoin, pour être purifié complétement, de deux distillations successives.

La première distillation se fait, à la solfatare de Pouzzoles, près de Naples, dans de grands pots de terre AA, de la capacité de 20 litres (pl. VI, fig. 2). On les dispose sur deux rangées dans un fourneau de galères, de façon que la flamme les entoure complétement. Chaque pot reçoit une

charge de 25 kilogrammes environ de minerais pauvres ou de résidus terreux provenant de la fusion des minerais riches.

Les pots AA communiquent au moyen des tuyaux BB avec les pots extérieurs CC; chacun de ceux-ci porte à sa partie inférieure une ouverture par laquelle on fait couler de temps en temps le soufre fondu dans des baquets pleins d'eau.

On n'obtient ainsi que du soufre brut qui a entraîné environ 5 à 6 pour 100 de matières étrangères, et qu'on purifie en le soumettant à une nouvelle distillation.

Cette seconde opération s'exécute dans un appareil dont on doit les dispositions principales à M. Michel, habile fabricant de Marseille : cet appareil consiste en une grande chaudière ou cylindre de fonte de plusieurs centimètres d'épaisseur, pouvant contenir 500 à 600 kilogrammes de soufre, et communiquant avec une chambre de condensation.

Le soufre n'est introduit dans la cornue qu'après avoir été préalablement fondu. Il est à supposer que par cette première fusion on débarrasse le soufre de certaines substances organiques contenues souvent dans le soufre brut : ces matières se décomposant par la chaleur, il peut se produire de l'acide sulfhydrique, qui forme avec l'air contenu dans la chambre des mélanges détonants. Aussi est-il arrivé, dans les anciens appareils, d'assez fréquentes explosions produites par cette cause, ou même par le mélange de l'air extérieur avec la vapeur de soufre très échauffée, quand on introduisait le soufre brut par une porte latérale qu'on ouvrait de temps en temps. Au moyen de l'appareil actuellement employé, on se met à l'abri de ces deux causes d'explosion.

Cet appareil est représenté planche VII. Le soufre brut est placé dans une chaudière de fonte P qui est chauffée par la flamme perdue des foyers ; le soufre entre en fusion, les matières terreuses se rassemblent au fond de la chaudière, tandis que d'autres impuretés viennent nager à la surface du bain. Un robinet R placé à quelque distance du fond de la chaudière permet de diriger, au moyen d'un tuyau O, le soufre fondu dans l'un ou dans l'autre des deux cylindres AA. Ces deux cylindres sont de fonte ; ils sont placés dans deux foyers NN dont la flamme, après les avoir entourés, passe sous la chaudière P avant de se rendre dans la cheminée Q. Chaque cylindre se compose d'une partie droite A, fermée à sa partie antérieure par un disque mobile de fonte qui porte un trou destiné à l'introduction du soufre fondu par le tube O; cette première partie s'adapte exactement à une partie B qui est courbée de manière que le soufre en ébullition ne puisse jamais déborder jusque dans la chambre de condensation C. Cette chambre est construite en briques compactes dont les joints sont soigneusement cimentés; elle porte une ouverture supérieure E fermée par une soupape équilibrée par le contre-poids F, qui laisse échapper l'air dilaté, ou même la vapeur de soufre, quand la

pression intérieure devient trop forte. La porte D est fermée par une maçonnerie provisoire pendant toute la durée de l'opération. Une autre ouverture plus petite est fermée par une plaque de fonte qui porte un orifice G par lequel on fait écouler le soufre fondu quand il s'est rassemblé en quantité suffisante sur le sol de la chambre. On procède alors au moulage. On retire la tige T, le soufre tombe sur une plaque de fonte inclinée et arrive dans la petite chaudière I où il est maintenu en fusion; un ouvrier puise le soufre liquide avec une cuiller et le verse dans des moules de bois de buis tournés, dont la figure K montre le détail; ces moules sont plongés dans l'eau d'un baquet tournant J, divisé en huit compartiments par des cloisons verticales. Un autre ouvrier retire ces moules aussitôt que le soufre s'est solidifié, et, en donnant un coup sur le tampon de bois qui ferme l'extrémité de chaque moule, il retire un cylindre de soufre légèrement conique. Le soufre se trouve ordinairement sous cette forme dans le commerce; on lui donne le nom de *soufre en canons*.

On commence l'opération en chargeant les deux cylindres avec du soufre brut choisi; pendant que ce soufre distille, le soufre brut de la chaudière entre en fusion et l'on continue la distillation en le dirigeant dans l'un et dans l'autre cylindre. Un disque L, qu'on fait mouvoir à l'aide d'une chaîne et d'un contre-poids, permet de régler l'arrivée des vapeurs de soufre dans la chambre C en diminuant l'ouverture du cylindre B.

En distillant 1800 kilogrammes environ de soufre en vingt-quatre heures, la température s'élève suffisamment dans la chambre pour qu'on n'obtienne que du soufre liquide. Quand on veut avoir le soufre condensé sous forme pulvérulente, ou du *soufre en fleur*, l'opération doit marcher beaucoup plus lentement, et l'on ne peut guère distiller que 300 kilogrammes en vingt-quatre heures. La fleur de soufre qui se rassemble sur le sol de la chambre est enlevée à la pelle par la porte D que l'on démaçonne à la fin de l'opération.

La fleur de soufre contient constamment de l'acide sulfureux et souvent de l'acide sulfurique; elle rougit la teinture de tournesol : pour la purifier on doit la laver à l'eau chaude et la faire sécher à une douce chaleur.

On retire aussi par distillation le soufre de certains sulfures, et particulièrement du bisulfure de fer (pyrite martiale), à l'aide d'un procédé usité depuis longtemps en Saxe et en Hongrie, et que M. Dartigues a introduit en France. Dans certaines localités, le soufre préparé au moyen des pyrites renferme de l'arsenic.

La distillation des pyrites se fait dans des tuyaux de terre réfractaire ou en fonte, maçonnés horizontalement dans des *fourneaux de galères*. Le soufre est condensé dans un récipient de fonte recouvert d'une lame de plomb.

La pyrite peut donner ainsi jusqu'à 20 à 23 pour 100 de soufre, et laisse un résidu (pyrite magnétique) qui, par l'exposition à l'air, se transforme facilement en sulfate de fer, que l'on emploie dans les arts. Le soufre obtenu par ce procédé a une couleur verte due à une certaine quantité de sulfure de fer qui a été entraînée pendant la distillation ; pour le purifier, on le fait fondre et on le laisse refroidir lentement dans des tonneaux, ce qui permet au sulfure de fer de se déposer ; on prend la partie supérieure, et on la soumet à une dernière distillation.

Cette industrie ne peut réussir que dans les localités où le prix du combustible n'est pas trop élevé.

Lorsqu'on veut préparer le soufre pur dans les laboratoires, on distille le soufre du commerce, et de préférence le soufre en canons, dans une cornue de verre qu'on met en communication avec un récipient également de verre. Cette distillation ne présente aucune difficulté, et fournit du soufre très pur.

Usages du soufre.

Le soufre a des usages nombreux dans l'industrie. Il est employé souvent pour faire des moules et des médailles ou pour prendre des empreintes.

Mélangé avec le charbon et le nitre, il constitue la poudre à tirer.

Transformé par la combustion en acide sulfureux, il sert au blanchiment de la laine et de la soie, à la préparation de l'acide sulfurique, etc.

Le soufre est employé à la fabrication des allumettes.

Enfin il est classé parmi les agents thérapeutiques ; on l'applique avec succès au traitement des maladies de la peau. Dans ce cas il est employé surtout à l'état d'acide sulfureux.

La plus grande partie du soufre consommé annuellement étant appliquée à la fabrication de l'acide sulfurique, qui lui-même est employé dans presque tous les arts chimiques, l'accroissement de la consommation du soufre peut indiquer les progrès de la chimie industrielle dans un pays quelconque. Ainsi, en France, la consommation du soufre, qui était, en 1820, de 7000000 de kilogrammes, s'est élevée, en 1846, à 26000000 de kilogrammes.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE.

Les seules combinaisons connues du soufre avec l'oxygène ont été pendant longtemps l'acide sulfureux SO^2, et l'acide sulfurique SO^3.

Plus tard, on découvrit deux nouveaux acides oxygénés du soufre : l'un, moins oxygéné que l'acide sulfureux, fut nommé acide hyposulfu-

reux S^2O^2 ; l'autre, moins oxygéné que l'acide sulfurique, fut appelé acide hyposulfurique S^2O^5. Les règles de la nomenclature suffisaient alors pour désigner ces quatre acides; mais de nouveaux composés, également formés de soufre et d'oxygène, ont été trouvés récemment; il a fallu leur donner des dénominations particulières. Ces nouveaux acides peuvent être placés à côté de l'acide hyposulfurique S^2O^5 ; ils contiennent tous le même nombre d'équivalents d'oxygène, tandis que les équivalents de soufre augmentent comme les nombres 3, 4 et 5.

On a proposé de désigner cette série sous le nom de *série thionique*, de θεῖον, soufre ; elle comprend quatre articles, savoir :

L'acide dithionique S^2O^5, acide hyposulfurique de Gay-Lussac et Welter.
L'acide trithionique S^3O^5, acide sulfhyposulfurique de M. Langlois.
L'acide tétrathionique S^4O^5, acide hyposulfurique bisulfuré de MM. Fordos et Gélis.
L'acide pentathionique S^5O^5, acide découver trécemment par MM. Fordos et Gélis.

ACIDE SULFUREUX. SO^2.

S.	200,00	50,00	½ de vol.
O^2.	200,00	50,00	2 vol.
	400,00	100,00	Éq. en vol. 5 vol.

L'acide sulfureux est le composé oxygéné du soufre que l'on produit avec le plus de facilité.

Cet acide peut exister sous les trois états, gazeux, liquide et solide.

Propriétés de l'acide sulfureux gazeux.

L'acide sulfureux gazeux est incolore, impropre à la respiration et à la combustion ; sa saveur est acide et désagréable ; son odeur irritante et caractéristique est celle que répand le soufre en brûlant. Cet acide agit sur les poumons et excite la toux. Il rougit d'abord la teinture de tournesol et la décolore ensuite. Sa densité est égale à 2,234.

Il se liquéfie par un froid de — 10° environ. On l'obtient à l'état solide en le soumettant à la double influence d'un froid très vif et d'une forte pression. (M. Faraday.)

Le gaz sulfureux est impropre à la combustion : en jetant du soufre dans une cheminée dont la suie est enflammée, on détermine la combustion du soufre, qui, se transformant en acide sulfureux, absorbe l'oxygène de l'air et éteint rapidement le feu, si l'on a soin d'empêcher l'accès de l'air en fermant l'ouverture de la cheminée.

L'oxygène sec n'agit pas à froid sur l'acide sulfureux ; sous l'influence de la mousse de platine et de la chaleur, il le transforme en acide sulfurique anhydre.

L'hydrogène et le carbone décomposent l'acide sulfureux à une température élevée, et se combinent à la fois avec l'oxygène et avec le soufre contenus dans cet acide.

Lorsqu'on expose à la radiation solaire un mélange à volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, on obtient un nouveau corps appelé *acide chlorosulfurique* (SO^2Cl) (M. Regnault). Ce corps est liquide; il entre en ébullition à 77°. Il a une odeur extrêmement vive et suffocante. Sa densité est 1,66 ; sa densité de vapeur est 4,665. Si de ce nombre on retranche la densité du chlore 2,44, le reste, 2,225, représente sensiblement la densité de l'acide sulfureux : d'où l'on voit que 1 volume d'acide chlorosulfurique est formé de 1 volume de chlore et de 1 volume d'acide sulfureux. La formule SO^2Cl représente 2 volumes.

L'acide chlorosulfurique est décomposé par l'eau ou par les bases en acide sulfurique et en acide chlorhydrique : $SO^2Cl + HO = SO^3 + HCl$.

L'acide chlorosulfurique n'est pas altéré quand on le distille sur de la baryte ou de la chaux anhydre; mais lorsqu'on fait passer l'acide en vapeurs sur la base chauffée au rouge, il se forme un mélange de sulfate et de chlorure.

Le chlore humide agit sur l'acide sulfureux et le transforme en acide sulfurique : $SO^2 + HO + Cl = SO^3 + HCl$.

L'iode agit sur l'acide sulfureux et forme avec lui un composé analogue à l'acide chlorosulfurique, qui a pour formule SO^2I. On l'obtient en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'iode dans l'esprit de bois anhydre, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. On distille avec précaution pour séparer l'esprit de bois du produit liquide ainsi obtenu qu'on dessèche ensuite dans le vide. On peut aussi le préparer en distillant de l'iode avec du sulfite de plomb bien desséché. Le produit est redistillé sur du mercure qui retient l'iode en excès.

L'acide iodosulfurique est un liquide incolore, oléagineux, d'une saveur très piquante; il attaque fortement la peau. Il peut dissoudre le soufre en se colorant en jaune. Ce soufre passe avec lui à la distillation.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sulfureux à la température ordinaire, et sous l'influence de l'humidité, en produisant de l'eau et du soufre : $2HS + SO^2 = 2HO + S^3$.

L'acide azotique agit vivement sur l'acide sulfureux, même à la température ordinaire, et le transforme en acide sulfurique.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfureux sur l'acide azotique au maximum de concentration, il se forme un composé cristallin (acide azotosulfurique) dont il sera parlé plus loin. Lorsque l'acide azotique contient de 27 à 34 pour 100 d'acide anhydre, comme l'acide du commerce par exemple, l'acide sulfureux donne lieu immédiatement à un dégagement de vapeurs rutilantes :



$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

L'acide hypo-azotique ainsi formé se dissout dans l'acide azotique et la liqueur devient bleue ou verte, puis jaune : mais si le dégagement d'acide sulfureux continue, il se forme du deutoxyde d'azote pur, entièrement absorbable par le sulfate de fer ; la liqueur se décolore complétement, et ne renferme que de l'acide sulfurique hydraté, lorsqu'on fait arriver un excès d'acide sulfureux ; il est impossible d'y découvrir une trace d'un composé oxygéné de l'azote.

L'acide sulfureux est aussi transformé en acide sulfurique par l'acide azotique très dilué, pourvu que la température soit portée à 60 ou 80°.

Ces faits sont importants pour la théorie de la préparation en grand de l'acide sulfurique. (M. Péligot.)

L'acide sulfureux est soluble dans l'eau, et peut même former un hydrate cristallin qui se dépose lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux humide dans un vase refroidi à — 10°.

Quand on refroidit à une température voisine de zéro une dissolution très concentrée d'acide sulfureux, on voit se former un dépôt abondant de cristaux transparents, accolés, qui paraissent dériver d'un prisme rhomboïdal oblique. Ces cristaux se dissolvent assez facilement dans l'eau et même dans l'alcool. Ils fondent à quelques degrés au-dessus de 0° en dégageant de l'acide sulfureux. Pour déterminer leur composition, on les sèche rapidement avec du papier joseph, on les pèse et on les traite par une dissolution de chlore : l'acide sulfurique est ainsi transformé en acide sulfureux; on le dose à l'état de sulfate de baryte. On arrive de cette manière à la formule $SO^2,9HO$. Le dépôt blanc cristallin que l'on obtient en évaporant de l'acide sulfureux liquide au contact de l'air humide, ou en faisant arriver du gaz sulfureux humide dans un récipient refroidi à — 10°, paraît être un mélange d'eau congelée et de l'hydrate précédent. La glace que l'on obtient par la *caléfaction* de l'acide sulfureux semble contenir aussi une certaine quantité de cet hydrate.

En exposant des mélanges d'eau et d'acide sulfureux aux températures de — 10° à — 12°, ou de + 10° à + 12° (dans des tubes fermés), on n'obtient pas d'autre combinaison que l'hydrate $SO^2,9HO$. (M. I. Pierre.)

L'eau dissout environ 50 fois son volume d'acide sulfureux à la température de 20° et sous la pression de 0m,76.

La dissolution d'acide sulfureux présente toutes les propriétés chimiques du gaz sulfureux. Elle se comporte comme un acide énergique, et peut même dissoudre plusieurs métaux en dégageant de l'hydrogène. On doit la conserver à l'abri du contact de l'air, parce que l'acide sulfureux absorbe rapidement l'oxygène et se transforme en acide sulfurique.

L'acide sulfureux a la propriété de décolorer la plupart des matières colorantes organiques : ainsi des violettes que l'on plonge dans une dis-

solution d'acide sulfureux deviennent en peu de temps complétement blanches. Cet acide ne détruit pas les matières colorantes en les blanchissant : lorsqu'on plonge, en effet, les violettes décolorées par l'acide sulfureux dans une liqueur alcaline, l'acide sulfureux se trouvant neutralisé par la base, les violettes se colorent en vert. Cette couleur verte doit être attribuée à la réaction de la liqueur alcaline sur la couleur bleue de la violette qui s'est régénérée.

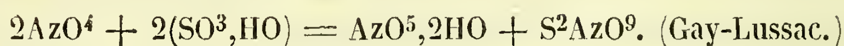
La propriété que présente l'acide sulfureux d'agir sur certaines matières colorantes est utilisée dans le blanchiment de la soie et de la laine ; ces substances ne peuvent être blanchies par le chlore, qui leur communiquerait une teinte jaunâtre.

La théorie de l'action de l'acide sulfureux sur les matières colorantes n'est pas encore complétement établie. Quelques chimistes pensent que l'acide sulfureux, en raison de son affinité pour l'oxygène, décolore les substances colorantes en leur enlevant de l'oxygène ; d'autres admettent que l'acide sulfureux décompose l'eau en produisant de l'acide sulfurique et de l'hydrogène, qui, à l'état naissant, se combinerait avec la matière colorante pour former *un hydrure incolore*. Il paraît certain que, dans quelques cas, l'acide sulfureux ne fait que s'unir à la matière colorante pour produire une combinaison incolore. Ainsi quand on plonge dans de l'acide sulfurique étendu une rose décolorée par l'acide sulfureux, on lui voit reprendre sa couleur primitive.

L'acide sulfureux réagit sur l'acide hypo-azotique et forme un composé solide cristallisant en prismes droits rectangulaires que nous nommerons *acide azotosulfurique*.

L'acide azotosulfurique a pour formule S^2AzO^3 ; on peut l'obtenir facilement en faisant réagir dans un tube de verre fermé aux deux bouts un mélange d'acide sulfureux liquide et d'acide hypo-azotique. Il se dépose bientôt dans le tube des cristaux d'acide azotosulfurique, et il se forme en outre un liquide bleu dont la nature n'a pas été déterminée. (M. de la Provostaye.)

L'acide azotosulfurique se produit encore en faisant agir de l'acide sulfurique monohydraté sur de l'acide hypo-azotique :

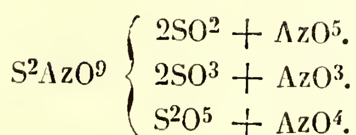


$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9. \text{ (Gay-Lussac.)}$$

L'acide azotosulfurique attire l'humidité de l'air ; il se décompose au contact de l'eau en produisant de l'acide sulfurique et des vapeurs nitreuses qui se dégagent. On peut le chauffer sans le décomposer ; il entre en fusion à 230° et produit un liquide jaune qui se prend en une masse soyeuse par le refroidissement : ce liquide entre en ébullition à une température peu élevée.

Plusieurs hypothèses ont été émises sur la constitution de l'acide azoto-

sulfurique. On peut en effet représenter sa composition de différentes manières :



$$S^2AzO^9 \begin{cases} 2SO^2 + AzO^5. \\ 2SO^3 + AzO^3. \\ S^2O^5 + AzO^4. \end{cases}$$

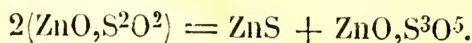
Comme il nous paraît impossible de décider actuellement quel est l'arrangement moléculaire de l'acide azotosulfurique, nous représenterons ce composé par la formule S^2AzO^9 qui indique seulement les rapports des éléments constituant la combinaison.

Les cristaux d'acide azotosulfurique se formant quelquefois dans l'intérieur des chambres de plomb où se fabrique l'acide sulfurique, on leur a donné le nom de *cristaux des chambres de plomb.* On attribuait autrefois un rôle important à ces cristaux dans la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique ; mais il est démontré aujourd'hui que l'acide azotosulfurique ne se forme qu'accidentellement dans les chambres de plomb, lorsque l'eau ne s'y trouve pas en quantité suffisante.

Les seuls métaux qui soient attaqués par l'acide sulfureux appartiennent aux trois premières sections.

Lorsqu'on traite l'amalgame de potassium ou de sodium par une dissolution d'acide sulfureux dans l'eau, on obtient un mélange de sulfite et d'hyposulfite de potasse ou de soude, et de l'hydrogène se dégage. Quand on opère sur du potassium pur, il ne se forme que du sulfite de potasse.

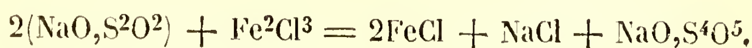
L'acide sulfureux donne, avec le zinc, un mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc ; mais au bout de quelque temps, il se dépose du sulfure de zinc et il se forme du trithionate de zinc :



$$2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5.$$

La dissolution évaporée dégage de l'acide sulfureux et laisse pour résidu du soufre, du sulfure et du sulfate de zinc.

L'acide sulfureux aqueux dissout rapidement le fer. Cette dissolution se décompose par l'action de l'air ; il se forme ainsi un hyposulfate sulfuré. On s'explique aisément ce fait, car les sels de fer au maximum décomposent les hyposulfites. C'est ainsi qu'avec le perchlorure de fer et l'hyposulfite de soude on obtient du tétrathionate de soude :



$$2(NaO,S^2O^2) + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + NaCl + NaO,S^4O^5.$$

Le nickel se comporte avec l'acide sulfureux comme le zinc et le fer ; mais le cadmium et l'étain donnent un mélange de sulfite et de sulfure.

(MM. Fordos et Gélis.)

Propriétés de l'acide sulfureux liquide.

Ce liquide est incolore, très mobile; il entre en ébullition à — 8°, sous la pression de 759mm,18 (M. I. Pierre). Sa densité est 1,45. En s'évaporant subitement, il produit un froid assez considérable pour solidifier le mercure et liquéfier quelques gaz comme le chlore, l'ammoniaque, etc. L'acide sulfureux évaporé dans le vide produit un froid qui peut descendre jusqu'à — 68°. (M. Bussy.)

Il se congèle lorsqu'on l'expose à la température de — 100° que donne le mélange d'éther et d'acide carbonique solide. (M. Faraday.)

L'acide sulfureux liquide, projeté dans une capsule de platine chauffée au rouge, ne disparaît pas subitement ; il se conserve pendant longtemps à l'état liquide, en affectant une forme sphéroïdale.

Cette expérience constitue ce qu'on a appelé la *caléfaction de l'acide sulfureux*, et a donné lieu à des travaux intéressants de M. Boutigny ; l'acide sulfureux, jeté sur une plaque métallique incandescente, se maintient à une température inférieure à son point d'ébullition, par conséquent au-dessous de — 10°. Aussi, lorsqu'on le met, dans cet état, en contact avec l'eau, ce dernier liquide se congèle immédiatement. L'expérience se fait ordinairement dans une petite capsule de platine que l'on porte au rouge en la plaçant dans le moufle d'un fourneau de coupelle. En y versant de l'acide sulfureux, puis une petite quantité d'eau, on en retire aussitôt la glace.

On remarquera tout ce qu'offre de curieux cette expérience qui donne pour résultat de la glace sortant d'un moufle chauffé au rouge.

Analyse de l'acide sulfureux.

Le soufre brûlé dans l'oxygène pur donne un volume d'acide sulfureux qui est sensiblement le même que celui de l'oxygène employé. Pour le prouver, on remplit d'oxygène pur un ballon de verre qui est placé sur la cuve à mercure ; on y introduit un fragment de soufre placé dans une petite coupelle fixée à l'extrémité d'un fil de fer. On enflamme le soufre au moyen d'une forte lentille, et, après la combustion, on reconnaît que le mercure ne monte pas dans le ballon. La même expérience pourrait être faite avec une cloche courbe ; on chaufferait directement le soufre avec une lampe à alcool.

1 volume d'acide sulfureux contient donc 1 volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfureux la densité de l'oxygène, la différence représente le poids du soufre contenu dans 1 volume d'acide sulfureux :

2,2340 = densité de l'acide sulfureux ;
1,1056 = densité de l'oxygène.

1,1284

Le nombre 1,1284 représente sensiblement le sixième de la densité de la vapeur de soufre obtenue directement par M. Dumas.

1 volume d'acide sulfureux contient donc 1 volume d'oxygène et $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre.

La quantité d'acide sulfureux qui sature 1 équivalent de base est 400. Ce nombre se compose de 1 équivalent de soufre = 200, et de 2 équivalents d'oxygène = 200. La formule de l'acide sulfureux est donc SO^2; elle correspond à 2 volumes, puisque les 2 équivalents d'oxygène représentent 2 volumes, et que l'acide sulfureux contient un volume d'oxygène égal au sien. D'après l'analyse précédente, 2 volumes d'acide sulfureux contiennent $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre ; d'où l'on voit que l'équivalent du soufre correspond à $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre.

Préparation de l'acide sulfureux gazeux.

Dans l'industrie, on obtient généralement l'acide sulfureux en brûlant à l'air du soufre ou en grillant des pyrites.

Dans les laboratoires, on prépare cet acide par différents procédés dont nous ferons connaître les principaux :

1° En chauffant dans un ballon de verre un mélange de 4 parties de soufre et de 5 parties de peroxyde de manganèse :



$$S^2 + MnO^2 = MnS + SO^2.$$

2° On introduit dans un ballon de verre un mélange d'acide sulfurique et de charbon que l'on chauffe ensuite avec précaution : dans ce mode de préparation, on produit, outre l'acide sulfureux, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et des traces d'hydrogène carboné ; on ne peut donc employer cette méthode, d'ailleurs très économique, que dans les cas où l'acide carbonique et l'oxyde de carbone ne nuisent pas : par exemple, quand on veut préparer des sulfites ou de l'acide sulfureux en dissolution, car cet acide décompose les carbonates et déplace l'acide carbonique de sa dissolution aqueuse. Dans l'industrie, on emploie quelquefois ce mode de préparation de l'acide sulfureux pour obtenir cet acide en dissolution dans l'eau ou pour former des sulfites.

On démontre la présence de l'oxyde de carbone dans les gaz provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le charbon, en recevant ces gaz dans une éprouvette qui contient de la potasse ; on obtient un résidu non absorbable par la potasse, brûlant avec une flamme bleue, et présentant toutes les propriétés de l'oxyde de carbone.

3° On chauffe dans un ballon de verre du cuivre ou du mercure avec de l'acide sulfurique concentré :



$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Lorsqu'on emploie le cuivre pour préparer l'acide sulfureux, on doit mettre d'abord quelques charbons sous le ballon pour déterminer la réaction de l'acide sur le métal; mais dès que les premières bulles d'acide sulfureux commencent à se dégager, il faut s'empresser d'enlever tous les charbons, sinon le dégagement de gaz, devenu très rapide, déterminerait l'introduction du mélange dans le tube de dégagement.

Dans cette réaction, il se forme d'abord un corps brun qui reste en suspension dans la liqueur et qui n'est autre que le sulfure de cuivre Cu^2S, qu'on peut recueillir en ajoutant de l'eau et lavant rapidement le précipité. Il se dépose ensuite un mélange en proportions variables de sulfure et d'oxysulfure de cuivre. (M. Maumené.)

L'action du mercure sur l'acide sulfurique est moins vive que celle du cuivre.

Le gaz sulfureux est souvent humide. On peut le dessécher en le faisant passer sur du chlorure de calcium ou dans de l'acide sulfurique concentré. Mais, le plus souvent, lorsque l'acide sulfureux est préparé au moyen d'un métal et de l'acide sulfurique, l'excès de ce dernier acide retient l'humidité, et il est alors inutile de dessécher le gaz.

Préparation de l'acide sulfureux liquide.

L'acide sulfureux est un des gaz qui se liquéfient le plus facilement.

Pour l'obtenir à l'état liquide, on attaque dans un ballon du cuivre par de l'acide sulfurique concentré, et l'on fait communiquer le tube de dégagement avec un tube condensateur plongé dans un mélange de glace pilée et de sel marin. On voit se condenser bientôt un liquide incolore et mobile qui est l'acide sulfureux liquéfié. Ce corps doit être conservé dans des matras fermés à la lampe.

Préparation de l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau.

La dissolution d'acide sulfureux est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. On l'obtient en faisant arriver le gaz sulfureux dans de l'eau distillée que l'on a purgée d'air par l'ébullition. L'acide sulfureux passe d'abord dans un flacon laveur qui retient l'acide sulfurique entraîné par le dégagement du gaz qui se fait toujours rapidement.

La dissolution d'acide sulfureux étant altérée par l'oxygène de l'air, doit être mise dans un flacon qu'elle remplit entièrement. Toutefois cette dissolution contient presque toujours une petite quantité d'acide sulfurique ; et même des traces d'acide hyposulfurique (M. Jacquelain).

Usages.

L'acide sulfureux est employé dans la fabrication de l'acide sulfurique, dans le blanchiment de la soie, de la laine, etc.

Il sert aussi en médecine dans le traitement des maladies de la peau.

ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique occupe un rang des plus importants parmi les produits employés dans l'industrie et dans les laboratoires.

Cet acide peut être étudié sous différents états :

Acide sulfurique anhydre	=	SO^3.
Acide de Nordhausen	=	$(SO^3)^2,HO$.
Acide monohydraté du commerce	=	SO^3,HO.
Autres hydrates	=	$SO^3,2HO$.
	=	$SO^3,3HO$.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE. SO^3.

S	200,00	40,00	$\frac{1}{3}$ de vol.
O^3	300,00	60,00	3 vol.
	500,00	100,00 Éq. en vol.	2 vol.

L'acide sulfurique anhydre est solide à la température ordinaire et se présente sous la forme de houppes blanches et soyeuses comme l'amiante. On peut le comprimer entre les doigts sans qu'il les brûle. Sa densité est 1,97 (M. Bussy). Il entre en fusion à 25°, et se volatilise à une température qui ne dépasse pas 30°. Le point d'ébullition de l'acide sulfurique anhydre étant très rapproché de son point de fusion, il arrive quelquefois qu'en chauffant rapidement ce corps pour le faire fondre, on le fait passer aussitôt à l'état de vapeur; il peut se produire alors une sorte de détonation.

La densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,763 d'après M. Mitscherlich.

L'acide sulfurique anhydre, en vapeurs ou à l'état solide, ne rougit pas le papier de tournesol qu'on a desséché préalablement avec soin.

L'acide sulfurique anhydre mis en contact avec un excès d'iode paraît se combiner avec ce corps et se transforme en une masse brune visqueuse. Quand on opère sur 10 parties d'acide et 1 partie d'iode, on obtient un produit cristallin d'un beau vert, qui se liquéfie vers 30° et qui abandonne tout l'acide qu'il contient quand on le soumet à la distillation. (M. Wach.)

Le soufre se comporte d'une manière analogue avec l'acide sulfurique anhydre. Un mélange de 5 parties d'acide et 1 partie de soufre donne un liquide brun et transparent; avec 7 parties d'acide, on obtient un liquide vert, et avec 10 parties un liquide bleu qui peut communiquer une teinte

bleue à une grande masse d'acide fumant. Ces produits se décomposent facilement, sous l'influence d'une légère élévation de température, en dégageant de l'acide sulfureux. Le contact de l'eau détermine immédiatement leur décomposition en soufre, acide sulfureux et acide sulfurique. Le soufre paraît être simplement dissous par l'acide sulfurique anhydre : en effet, si l'on soumet de l'acide de Nordhausen à la distillation en mettant du soufre dans le récipient, et qu'on ferme hermétiquement l'appareil distillatoire quand l'opération est terminée, l'acide anhydre abandonne peu à peu le soufre et repasse dans la cornue où il est absorbé par l'acide aqueux à mesure que celui-ci se refroidit.

Le phosphore s'enflamme au contact de l'acide sulfurique anhydre ; il se forme de l'acide phosphorique, et il se dépose du soufre si l'on opère en vase clos.

Lorsqu'on fait arriver de l'acide sulfureux dans un récipient contenant de l'acide sulfurique anhydre, et entouré de glace, on obtient un produit liquide qu'on sépare de l'excès d'acide par décantation. Ce liquide est incolore, fumant, et plus volatil que l'acide sulfurique anhydre. L'eau et un grand nombre de corps en dégagent de l'acide sulfureux. Il produit avec l'ammoniaque du sulfate et du sulfite d'ammoniaque. (M. H. Rose.)

L'acide sulfurique anhydre ou hydraté n'absorbe pas le bi-oxyde d'azote quand on opère à l'abri de l'air (M. Kœne); mais en pérsence de l'air ou de l'oxygène, il se forme une combinaison cristalline qui n'est autre que l'acide azotosulfurique. (Voy. *Acide sulfureux.*)

L'acide sulfurique anhydre se combine avec certains acides, et notamment avec l'acide permanganique.

Soumis à l'influence d'une chaleur rouge, l'acide sulfurique anhydre se décompose en acide sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique anhydre possède une grande affinité pour l'eau ; exposé à l'air, il répand des vapeurs blanches très épaisses et attire rapidement l'humidité ; mis en contact avec l'eau, il s'hydrate en faisant entendre un bruit semblable à celui que produit un fer rouge plongé dans l'eau. C'est à cause de cette grande affinité pour l'eau qu'il brûle et noircit la plupart des matières organiques.

Analyse.

On peut analyser l'acide sulfurique anhydre en le décomposant par la chaleur : on obtient ainsi 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène. Nous avons démontré précédemment que 2 volumes d'acide sulfureux représentent 1 équivalent de cet acide SO^2 ; d'ailleurs 1 volume d'oxygène correspond à 1 équivalent ; l'acide sulfurique anhydre est donc

formé par la combinaison de 1 équivalent de soufre et de 3 équivalents d'oxygène ; sa formule est SO^3.

Cette formule représente $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre et 3 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes. En effet :

Le tiers de la densité de la vapeur de soufre =	2,2057
Trois fois la densité de l'oxygène . . . . . . =	3,3171
	5,5228

Ce nombre, divisé par 2, donne 2,7614, qui se confond avec la densité 2,763 trouvée directement.

1 volume de vapeur de soufre et 9 volumes d'oxygène produisent donc 6 volumes de vapeur d'acide sulfurique.

Préparation de l'acide sulfurique anhydre.

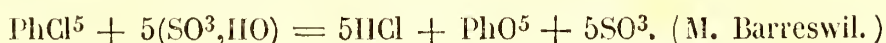
On a vu précédemment qu'on obtient de l'acide sulfurique anhydre en faisant passer sur de la mousse de platine légèrement chauffée un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène; mais on prépare ordinairement l'acide sulfurique anhydre en distillant à une température de 150° à 200° l'acide de Nordhausen, qui peut donner par la distillation le quart environ de son poids d'acide sulfurique anhydre.

Le récipient doit être maintenu à une température qui ne dépasse pas 10° ; il faut éviter, dans l'appareil de distillation, l'emploi des bouchons et du lut, qui seraient détruits par les vapeurs acides.

L'acide sulfurique anhydre se forme encore dans la distillation du bisulfate de potasse ou de soude, ou de quelques sulfates anhydres et décomposables à une température qui n'est pas assez élevée pour transformer en acide sulfureux et en oxygène l'acide sulfurique devenu libre.

Cet acide peut être également obtenu par la distillation d'un mélange d'acide phosphorique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté.

Il se produit enfin lorsqu'on chauffe le perchlorure de phosphore avec l'acide sulfurique concentré :



$$PhCl^5 + 5(SO^3,HO) = 5HCl + PhO^5 + 5SO^3.$$ (M. Barreswil.)

ACIDE SULFURIQUE DE NORDHAUSEN. $(SO^3)^2,HO$.

On peut considérer l'acide de Nordhausen comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté, ou comme une combinaison de 2 équivalents d'acide anhydre avec un seul équivalent d'eau.

Propriétés.

L'acide de Nordhausen est liquide, ordinairement coloré en brun. Cette couleur est étrangère à sa constitution, et paraît due à la présence de matières organiques qui ont été carbonisées par l'acide sulfurique : en effet, la dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté est incolore, et cette dissolution se comporte exactement dans toutes ses réactions comme l'acide de Nordhausen.

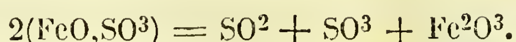
Cet acide est fumant ; il peut cristalliser par le froid. Il agit sur l'eau avec d'autant plus d'énergie, qu'il contient plus d'acide anhydre. Chauffé légèrement, il dégage des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Il dissout le soufre en prenant les diverses teintes que nous avons indiquées en parlant de l'action du soufre sur l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique de Nordhausen a la propriété de dissoudre l'indigo avec beaucoup plus de facilité que l'acide sulfurique ordinaire ; pour dissoudre une partie d'indigo, il faut employer 8 parties de cet acide, tandis qu'il suffit de 4 parties d'acide de Nordhausen pour produire le même effet : aussi dans la teinture en bleu l'emploie-t-on de préférence pour dissoudre l'indigo. De plus, l'acide de Nordhausen a, sur l'acide sulfurique ordinaire, l'avantage de ne contenir jamais d'acide azotique, qui agit sur l'indigo et le détruit rapidement en le transformant en une matière jaune.

Préparation.

On prépare l'acide de Nordhausen en distillant le sulfate de protoxyde de fer, qui a pour formule $FeO,SO^3,7HO$. Ce sel, préalablement desséché, est décomposé par la distillation :



$$2(FeO,SO^3) = SO^2 + SO^3 + Fe^2O^3.$$

Si le sulfate de fer était entièrement sec, il devrait donner de l'acide sulfurique anhydre ; mais comme il retient toujours une certaine quantité d'eau, cette eau se retrouve dans les produits de la distillation.

Les renseignements publiés récemment par M. Péligot ont appris qu'aux environs de Prague, où la fabrication de l'acide de Nordhausen s'exécute maintenant en grand, le sel de fer soumis à la distillation est presque toujours un sel de fer au maximum, qu'on obtient en exposant à l'air le sulfate de protoxyde de fer. La distillation de ce sel est plus avantageuse que celle du sulfate de protoxyde de fer, parce qu'elle n'est pas accompagnée d'acide sulfureux, dont la formation doit être considérée comme une perte véritable.

Le sulfate de fer que l'on emploie en Bohême est d'abord desséché ; on

l'introduit ensuite dans des cornues de terre qui communiquent avec des récipients destinés à condenser l'acide sulfurique. Chaque four contient un grand nombre de cornues. 100 kilogrammes de sulfate de fer donnent 45 kilogrammes d'acide fumant.

Quelques tentatives ont été faites pour produire en grand de l'acide anhydre ou fumant, sans avoir recours à la distillation du sulfate de fer. Un appareil a été installé à la fabrique de produits chimiques de Loos, près de Lille, pour transformer l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre en acide sulfurique anhydre par l'oxygène de l'air au moyen de l'éponge de platine.

Mais ce mode de transformation a dû être abandonné, parce qu'il était nécessaire, pour obtenir l'acide anhydre, de dessécher l'air avant de le laisser pénétrer dans l'appareil de combustion. De plus, l'éponge de platine, après quelques semaines d'action, perdait de sa porosité, et n'agissait plus qu'incomplétement. Cette porosité était détruite, tant par le retrait naturel que subissait l'éponge de platine, que par les matières pulvérulentes provenant des cendres de soufre brut entraînées par le courant d'acide sulfureux.

Il serait à désirer que l'acide de Nordhausen fût fabriqué en France avec plus d'économie; en effet, l'acide qui se vend en Bohême 36 francs les 100 kilogrammes vaut en France 140 francs. L'importation nous amène une quantité d'acide sulfurique de Nordhausen qui s'élève environ à 30 000 kilogrammes.

On prépare actuellement une certaine quantité d'acide sulfurique fumant en distillant dans des cornues de grès du bisulfate de soude ou du bisulfate de potasse, qu'on dessèche préalablement. Les premiers produits qui distillent sont très aqueux; l'acide fumant passe ensuite à la distillation et on le recueille dans une série de bonbonnes disposées à la manière ordinaire. Le résidu de l'opération consiste en sulfate neutre de potasse ou de soude qu'on peut transformer en bisulfate en le traitant par l'acide sulfurique ordinaire.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE, OU ACIDE ANGLAIS. SO^3,HO.

Cet acide est liquide, incolore, inodore. Sa densité à 20° est 1,842. Sa consistance oléagineuse lui a fait donner le nom d'*huile de vitriol*, à une époque où on le retirait du sulfate de fer (vitriol vert).

Il rougit fortement le tournesol, en lui donnant une teinte *pelure d'oignon*, même quand on le mélange avec 1000 fois son poids d'eau. Il est regardé comme un des acides les plus énergiques que l'on connaisse. L'acide sulfurique chasse presque tous les autres acides de leurs combinaisons salines; mais il est lui-même déplacé par quelques acides moins volatils que lui, tels que les acides phosphorique, borique, silicique.

Il détruit un grand nombre de matières organiques, en s'emparant de leur eau. Il décompose rapidement les membranes animales et agit comme un violent poison, quand on l'introduit dans les organes.

Exposé à un froid de — 34°, il cristallise en prismes réguliers à six pans ; il entre en ébullition à la température de 325°. La distillation de l'acide sulfurique doit être faite dans une cornue de verre, dont le col s'engage dans un récipient qui ne porte pas de bouchon et qui n'est pas refroidi. Cette distillation est dangereuse à cause des soubresauts qui l'accompagnent presque toujours et qui peuvent briser la cornue. D'après les conseils de Gay-Lussac, on évite les soubresauts en mettant dans l'acide des fils de platine autour desquels les bulles de vapeur se forment plus régulièrement.

Toutefois il est préférable d'opérer la distillation en chauffant latéralement la cornue à une petite distance du niveau de l'acide. La vapeur se condense sans que le récipient soit refroidi.

Pour rectifier l'acide sulfurique avec facilité, M. Lemercier a proposé l'emploi d'une grille demi-sphéroïdale à double cavité, que l'on place sur un fourneau ordinaire. On met la cornue dans la cavité intérieure ; dans la cavité extérieure qui enveloppe la première, on dispose des charbons qui chauffent la cornue latéralement et d'une manière égale.

A la température ordinaire, l'acide sulfurique n'émet pas sensiblement de vapeurs : ainsi une dissolution de chlorure de baryum ne se trouble pas quand on la laisse pendant plusieurs jours dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique. Il suffirait qu'une trace de cet acide arrivât au contact de la dissolution pour y déterminer un précipité blanc de sulfate de baryte.

Les vapeurs d'acide sulfurique sont décomposées par une chaleur rouge et donnent naissance à de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'oxygène.

Les métalloïdes ont en général peu d'action sur l'acide sulfurique ; le charbon le transforme cependant en acide sulfureux, en passant lui-même à l'état d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Le soufre, chauffé avec l'acide sulfurique, produit de l'eau et de l'acide sulfureux : $S + 2(SO^3,HO) = 3SO^2 + 2HO$.

L'acide sulfurique exposé à l'air prend une teinte noire, due à la présence de quelques poussières organiques qu'il a décomposées ; on décolore cet acide en le faisant chauffer légèrement : les matières étrangères sont complétement détruites dans ce cas en formant de l'acide carbonique qui se dégage avec une petite quantité d'acide sulfureux.

Un grand nombre de métaux sont attaqués par l'acide sulfurique.

Quelques uns, comme le zinc, mis en contact avec de l'acide sulfurique très étendu, décomposent l'eau pour former des sulfates en dégageant de l'hydrogène :



$$Zn + SO^3,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

D'autres métaux, comme le plomb, le cuivre, le mercure et l'argent, décomposent l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur et le transforment en acide sulfureux en s'unissant à l'acide non décomposé :



$$Cu + 2(SO^3,HO) = CuO,SO^3 + 2HO + SO^2.$$

Action de l'eau sur l'acide sulfurique monohydraté.

L'acide sulfurique monohydraté possède une grande affinité pour l'eau. On constate cette affinité, soit directement, en mêlant de l'acide et de l'eau, soit en faisant réagir l'acide sulfurique sur des matières organiques.

Lorsqu'on plonge du bois dans l'acide sulfurique monohydraté, on le voit noircir aussitôt ; une partie de l'hydrogène et de l'oxygène de la matière organique se combine pour former de l'eau. On a cru pendant longtemps que le corps noir qui se forme à la surface du bois plongé dans l'acide sulfurique concentré était du charbon ; il est démontré que cette substance contient, il est vrai, moins d'oxygène et d'hydrogène que le bois, mais n'est pas du charbon.

L'acide sulfurique, exposé à l'air humide, augmente beaucoup de volume et absorbe jusqu'à 15 fois son poids d'eau ; l'acide sulfurique, mêlé avec l'eau, produit une élévation de température qui peut quelquefois dépasser 100°. La chaleur produite atteint son maximum quand on mélange 500 grammes d'acide sulfurique avec 150 grammes d'eau.

Le mélange d'acide sulfurique et d'eau doit être fait avec certaines précautions ; pour éviter que le vase où l'on opère le mélange se brise, on doit toujours verser l'acide sulfurique dans l'eau et remuer la liqueur après chaque addition d'acide. Si l'on versait l'eau dans l'acide sulfurique, la chaleur dégagée à l'endroit même où l'eau se trouve en présence d'un excès d'acide pourrait causer la rupture du vase. On tient ce vase plongé dans une terrine pleine d'eau froide afin qu'il ne s'échauffe pas trop.

L'acide sulfurique, mélangé avec de la neige, donne de la chaleur ou du froid, selon les proportions d'acide et de neige employées. L'acide, en se combinant avec l'eau, dégage de la chaleur ; la neige, au contraire, en absorbe pour passer à l'état liquide. Suivant que l'un ou l'autre de ces deux effets prédomine, il y a élévation ou abaissement de température. Ainsi 4 parties d'acide sulfurique et 1 partie de neige produisent de la chaleur ; et 4 parties de neige et 1 partie d'acide donnent du froid.

Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec l'eau, on reconnaît qu'après le refroidissement de la liqueur, le volume du mélange est moindre que la somme des volumes occupés par les deux corps pris isolément. La con-

traction maximum est de 3 pour 100 du volume primitif ; il se forme, dans ce cas, des hydrates à proportions définies dont nous indiquerons les propriétés.

ACIDE SULFURIQUE BIHYDRATÉ. $SO^3,2HO$.

Cet hydrate s'obtient en mêlant 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'acide monohydraté. Il est liquide à la température ordinaire ; sa densité à 15° est 1,78.

Lorsqu'on le maintient à la température de + 4°, il laisse déposer de beaux cristaux volumineux et transparents, qui sont des prismes rhomboïdaux.

Chauffé à + 200°, il perd 1 équivalent d'eau et se transforme en acide sulfurique monohydraté.

On voit quelquefois des cristaux de cet hydrate se déposer dans les flacons qui contiennent de l'acide ordinaire, lorsque cet acide est faible et que la température extérieure est suffisamment basse.

ACIDE SULFURIQUE TRIHYDRATÉ. $SO^3,3HO$.

On prépare cet acide en mélangeant 1 équivalent d'acide ordinaire avec 2 équivalents d'eau.

Cet hydrate s'obtient encore en concentrant dans le vide à 100° l'acide sulfurique étendu ; l'excès d'eau se dégage, et il reste l'hydrate $SO^3,3HO$.

Le maximum de contraction de volume qu'éprouve le mélange d'eau et d'acide sulfurique s'observe lorsqu'on mêle les deux corps dans les proportions qui doivent constituer l'acide trihydraté.

Ce phénomène a fait regarder l'acide à 3 équivalents d'eau comme une combinaison et non un mélange d'acide sulfurique et d'eau.

Cet hydrate, de même que le précédent, présente peu de stabilité.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide sulfurique, en soumettant un poids connu de soufre à l'action de l'acide azotique bouillant qui le transforme en acide sulfurique. On ajoute dans la liqueur un poids également connu d'oxyde de plomb ; on calcine pour chasser l'excès d'acide azotique et l'eau, et il reste un mélange de sulfate de plomb, qui est un sel anhydre, et d'oxyde de plomb qui a dû être employé en excès.

La différence entre le poids de ce mélange et celui du soufre et de l'oxyde de plomb donne la quantité d'oxygène qui s'est combiné avec le soufre pour former l'acide sulfurique.

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique sont formées de :

40,00	de soufre;
60,00	d'oxygène.
100,00	

Ce qui correspond à :

200,00	= 1 équivalent de soufre;
300,00	= 3 équivalents d'oxygène.
500,00	= 1 équivalent d'acide sulfurique.

Cette analyse se trouve confirmée par la décomposition de l'acide sulfurique anhydre en 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène.

On détermine la quantité d'eau contenue dans l'acide sulfurique hydraté, en faisant chauffer un poids connu de cet acide avec un excès d'oxyde de plomb également connu. On calcine ce mélange, et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la quantité d'eau contenue dans l'acide hydraté.

On trouve ainsi que 612,5 d'acide monohydraté perdent exactement 112,5 d'eau ou 18,3 pour 100, ce qui correspond à la formule SO^3,HO.

La densité de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté est représentée par 2,15 (M. Bineau). Un équivalent d'acide sulfurique anhydre SO^3 correspond à 2 volumes dont le poids est représenté par $2 \times 2,763 = 5,526$; 1 équivalent d'eau HO ou 2 volumes de vapeur ont un poids égal à $2 \times 0,622 = 1,244$; en ajoutant ce nombre au précédent, on obtient 6,760, dont le tiers 2,253 représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté. D'où l'on voit que cet acide est formé de 2 volumes de vapeur d'acide anhydre et de 2 volumes de vapeur d'eau condensés en 3 volumes, qui représentent 1 équivalent SO^3,HO.

Fabrication de l'acide sulfurique.

La fabrication de l'acide sulfurique a atteint aujourd'hui un haut degré de perfection. La quantité d'acide produite avec un poids donné de soufre, dans les fabriques bien dirigées, se rapproche beaucoup dans la pratique de la quantité indiquée par la théorie. De plus, les frais de fabrication sont peu élevés lorsqu'ils se rapportent à une grande production, et que les appareils ont été convenablement construits

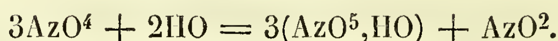
Pour rendre la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique facile à comprendre, nous rappellerons les réactions suivantes :

1° L'acide sulfureux et l'acide azotique se décomposent réciproquement pour former de l'acide sulfurique et de l'acide hypo-azotique :



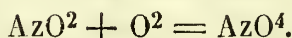
$$SO^2 + AzO^5,HO = SO^3,HO + AzO^4.$$

2° L'acide hypo-azotique, dans son contact avec l'eau, se change en deutoxyde d'azote et en acide azotique :



$$3AzO^4 + 2HO = 3(AzO^5,HO) + AzO^2.$$

3° Le deutoxyde d'azote, en contact avec l'oxygène, se transforme en acide hypo-azotique :



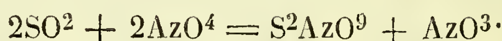
$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

4° L'acide hypo-azotique, en réagissant sur l'acide sulfurique, peut donner naissance à de l'acide azotique et à de l'acide azotosulfurique :



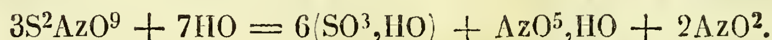
$$2AzO^4 + 2(SO^3,HO) = AzO^5,2HO + S^2AzO^9.$$

5° L'acide azotosulfurique se produit aussi, comme on l'a vu, par l'action de l'acide sulfureux sur l'acide hypo-azotique :



$$2SO^2 + 2AzO^4 = S^2AzO^9 + AzO^3.$$

6° L'acide azotosulfurique est décomposé par l'eau, et donne de l'acide sulfurique, de l'acide azotique et du deutoxyde d'azote :



$$3S^2AzO^9 + 7HO = 6(SO^3,HO) + AzO^5,HO + 2AzO^2.$$

La production de l'acide azotosulfurique ne doit se présenter que rarement dans la fabrication de l'acide sulfurique. En effet, la quantité de vapeur d'eau ou d'eau liquide est toujours beaucoup trop considérable pour qu'on puisse admettre l'existence de l'acide azotosulfurique dans les chambres où se produit l'acide sulfurique; ce n'est que dans les tuyaux de communication qu'on rencontre l'acide azotosulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

On peut rendre ce fait évident en faisant arriver dans un grand ballon dont les parois sont mouillées du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfureux; le deutoxyde d'azote se change au contact de l'air en acide hypo-azotique que l'eau transforme en acide azotique et en deutoxyde d'azote. L'acide azotique forme avec l'acide sulfureux de l'acide sulfurique et de

l'acide hypo-azotique qui produisent de l'acide azotosulfurique; on voit, en effet, les parois du ballon se recouvrir de cristaux blancs qui disparaissent quand on chauffe avec quelques charbons l'eau qui s'est rassemblée au fond du ballon, de sorte que la vapeur se répande dans tout l'intérieur.

La théorie de la fabrication de l'acide sulfurique peut être résumée ainsi :

C'est l'acide azotique qui transforme presque toujours l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Après avoir oxydé l'acide sulfureux, l'acide azotique se change en deutoxyde d'azote ou en acide hypo-azotique, et ce dernier acide en présence de la vapeur d'eau donne du deutoxyde d'azote et de l'acide azotique, qui peut réagir sur une nouvelle quantité d'acide sulfureux, et produire de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote, dans son contact avec l'air, régénère aussitôt de l'acide hypo-azotique.

On voit donc qu'en faisant arriver d'une manière continue de l'acide sulfureux, de l'air et de l'eau, dans un appareil contenant une certaine quantité d'acide azotique, qui ne se renouvellerait pas, on pourrait former indéfiniment de l'acide sulfurique, s'il ne fallait, d'une part, tenir compte des pertes inévitables qu'entraîne toujours une opération en grand, et de l'autre donner un écoulement à l'azote provenant de l'air dont l'oxygène a été absorbé. Cet écoulement ne peut se faire sans que les oxydes d'azote ne s'échappent en partie de l'appareil.

On a commencé par fabriquer l'acide sulfurique dans des ballons de verre qui ont été remplacés ensuite par de vastes chambres de plomb, dont la capacité a été portée au delà de 3000 mètres cubes.

On comprend l'utilité de vastes chambres de plomb pouvant contenir une grande quantité d'air. On a vu par les formules précédentes que l'air joue un grand rôle dans la production de l'acide sulfurique, en transformant le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique; il est donc indispensable que la réaction chimique se produise en présence d'une masse d'air considérable.

L'ancien procédé de fabrication de l'acide sulfurique consistait à introduire dans les chambres de plomb des mélanges de soufre et de nitre, qu'on faisait brûler en présence de la vapeur d'eau et de l'air; il se formait de l'acide sulfureux, du deutoxyde d'azote et de l'acide hypo-azotique, et par suite de l'acide sulfurique.

Dans quelques fabriques on faisait arriver dans les chambres de plomb, où le soufre était en pleine combustion, un mélange de deutoxyde d'azote et d'acide azoteux que l'on produisait en traitant l'amidon par l'acide azotique; l'acide sulfureux était transformé en acide sulfurique aux dépens de l'air contenu dans la chambre. Mais lorsque le soufre était brûlé, et que l'air était appauvri d'oxygène, on était obligé d'interrompre

l'opération pour renouveler l'air et produire une nouvelle combustion ; de là des pertes nombreuses, qui accompagnent nécessairement les opérations intermittentes. Dans ce procédé, les chambres de plomb se détruisaient rapidement, parce qu'au commencement de la combustion il se produisait dans la masse de l'air une grande dilatation, et qu'à la fin l'air se raréfiait ; les feuilles de plomb se trouvaient ainsi soumises à des mouvements qui les déchiraient aux points d'attache.

Chaptal a donc introduit un perfectionnement très important dans cette fabrication en remplaçant le *procédé intermittent* par un *procédé continu* dans lequel les chambres de plomb ne subissent plus aucune variation de pression.

Dans le procédé continu, l'acide sulfureux est produit en dehors des chambres de plomb, soit par la combustion du soufre à l'air, soit par le grillage des pyrites.

L'acide azotique arrive d'une manière continue sur un appareil en poterie placé dans l'intérieur des chambres, qui déverse l'acide sous forme de cascades afin de multiplier les surfaces.

Depuis quelques années un grand nombre de fabricants ont remplacé ce procédé par un autre plus économique, qui consiste à ajouter au soufre avant sa combustion, 6 à 7 pour 100 de son poids d'azotate de soude, et à mouiller légèrement le mélange avec de l'acide sulfurique à 50 ou 55°. Dès que ce mélange est soumis à la température élevée que produit la combustion du soufre, l'azotate se décompose en donnant de l'acide azotique ou du deutoxyde d'azote. L'azotate de soude et l'acide sulfurique sont ajoutés directement au soufre brut ou placés dans des marmites de fonte qu'on introduit dans le four à combustion.

L'ancien procédé de combustion d'un mélange de soufre et de nitre avait l'inconvénient de ramener à l'état d'azote une partie de l'acide azotique de l'azotate, et nécessitait l'emploi d'une quantité d'azotate plus considérable.

La vapeur d'eau qui sert pendant la réaction, et qui détermine l'appel des gaz, est fournie par des générateurs.

L'air se renouvelle uniformément dans les chambres au moyen d'un tirage bien réglé, et apporte l'oxygène qui doit changer le deutoxyde d'azote en acide hypo-azotique.

La réaction des gaz se produit dans des chambres formées de feuilles de plomb fixées sur des charpentes. Ces feuilles sont soudées sans intermédiaire au moyen du *chalumeau aérhydrique*. On se sert du plomb parce qu'il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Pour multiplier autant que possible les contacts des gaz réagissants, on emploie ordinairement cinq chambres de plomb. Les deux premières portent le nom de *tambours en tête* ; les deux dernières sont appelées *tambours en queue*. La chambre du milieu, qui est la plus grande, peut avoir

environ 1000 mètres cubes; elle porte le nom de *grande chambre:* c'est là que se rend tout l'acide sulfurique formé (1).

Voici la description détaillée de l'appareil représenté planche XVI :

AA, foyers dans lesquels on brûle le soufre ; le fond de ces foyers est formé de plaques de fonte ou de tôle clouées à plats joints ; ils sont surmontés de chaudières qui sont échauffées par la flamme du soufre, et qui donnent la quantité de vapeur d'eau qui est utile à la réaction. Un générateur supplémentaire, chauffé par un foyer spécial, peut aussi fournir de la vapeur. BB, gros tubes de tôle qui portent dans les chambres les gaz provenant de la combustion. C, première petite chambre de plomb appelée *petit tambour*. D, *deuxième tambour*. C'est dans cette chambre que l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre se trouve en présence de l'acide azotique qui tombe en cascade sur des étagères de grès EE : l'acide sulfurique produit, qui contient un grand excès d'acide azotique, s'écoule par le tube FF dans le premier tambour C. GG, grande chambre dont on n'a représenté que les deux extrémités; les jets de vapeur HH font tourbillonner les gaz et déterminent les réactions. L'excès de gaz passe par le gros tube I dans un *troisième tambour* J, et se trouve de nouveau en présence d'un jet de vapeur H, pour redescendre ensuite par le gros tube K dans un réservoir L, où se déposent les parties condensables. Un tuyau M conduit enfin les gaz dans un *quatrième tambour* N. Les gaz s'engagent de nouveau dans le tube O, et déposent des corps condensables dans le réservoir P. Le conduit O traverse une sorte de caisse cylindrique qui permet de régler facilement le tirage de tout l'appareil. Cette caisse porte un diaphragme percé d'un grand nombre de trous, de 3 centimètres de diamètre, de sorte que la somme de toutes ces ouvertures soit équivalente à la section du conduit O. Quand on veut diminuer le tirage, il suffit donc de fermer un certain nombre d'ouvertures au moyen d'obturateurs de plomb qu'on introduit par une petite porte latérale.

On doit à Gay-Lussac un nouveau perfectionnement dans la fabrication de l'acide sulfurique, qui permet de tirer parti d'une grande quantité de vapeurs nitreuses qui se perdaient généralement dans les opérations anciennes, et que l'on condense maintenant dans une sixième chambre R, appelée *chambre additionnelle*.

En s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypo-azotique dans l'acide sulfurique monohydraté, Gay-Lussac a proposé de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre sur de l'acide sulfurique divisé par un

(1) Une grande chambre de 1000 mètres cubes suppose un appareil de 1500 mètres cubes de capacité. Un pareil système permet une combustion de 1000 kilogrammes de soufre en vingt-quatre heures, et par conséquent une production de 3000 kilogrammes d'acide sulfurique.

corps poreux, comme le coke. On fait tomber l'acide sulfurique d'une manière intermittente sur du coke concassé, qui n'est pas attaquable par l'acide sulfurique froid.

L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique se fait dans la chambre R. Les gaz arrivent dans cette chambre par le tube OS. T est un petit vase à bascule dont les deux capacités reçoivent alternativement de l'acide sulfurique à 66°, que laisse couler un réservoir à niveau constant U. Dès qu'une des capacités du vase T est remplie d'acide, le poids de cet acide déplace le centre de gravité, et le vase bascule en déversant l'acide sulfurique sur le coke qui se trouve dans la chambre R, et qui est destiné à multiplier les surfaces absorbantes. Le gaz, épuisé de vapeurs nitreuses, sort alors par le tube V, tandis que l'acide sulfurique nitreux, s'écoulant par le tube $x\ x'$, se rend dans le réservoir y, remonte, au moyen d'une pression exercée par la vapeur d'eau, dans un autre réservoir y', arrive dans un vase à niveau constant y'', pour être déversé ensuite sur des tablettes de plomb xxx, où il réagit sur l'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre.

Le perfectionnement de Gay-Lussac permet d'absorber ainsi les vapeurs rutilantes que les fabriques d'acide sulfurique déversaient autrefois dans l'atmosphère, et qui produisaient des effets très fâcheux sur la végétation, et rendaient le voisinage des fabriques insalubre ; de plus, il fait économiser environ les deux tiers de l'acide azotique, ou de l'azotate de soude, que l'on consomme dans la fabrication de l'acide sulfurique.

On peut éviter d'une autre manière la perte des éléments nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique, en combinant cette fabrication avec celle des engrais artificiels, lorsque ces produits peuvent trouver un placement avantageux. On fait passer les gaz qui s'échappent des chambres de plomb sur des cascades garnies de coke, à travers lesquelles on laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale provenant de la fabrication du gaz d'éclairage. On condense ainsi à l'état de sels les acides azoteux, hypo-azotique, azotique, ainsi que la petite quantité d'acide sulfurique entraîné. Le mélange des divers sels produits ainsi entre directement dans la composition d'un engrais liquide, ou sert à faire des engrais solides par une addition convenable de tourbe carbonisée ou d'autres corps absorbants.

Par l'emploi de ces engrais, on utilise donc au profit de l'agriculture l'azote des eaux ammoniacales et l'azote des composés nitreux.

On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication de l'acide sulfurique, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

A défaut d'eaux ammoniacales, on fait absorber les vapeurs nitreuses des chambres de plomb par du lait de chaux. Il se forme ainsi des sels de chaux solubles qui peuvent également entrer dans la composition des

engrais. Leur action utile est représentée par la quantité d'azote qui se trouve fixé à l'état de sel. (M. KUHLMANN.)

L'acide sulfurique qui se produit dans les chambres de plomb ne marque à l'aréomètre que 50 ou 55° au plus; dans cet état, il ne peut être livré au commerce que pour certains usages, tels que la fabrication du sulfate de soude, de l'acide azotique et de l'acide stéarique. Pour les autres applications, il doit être porté par la concentration au titre commercial de 66°.

Cette concentration, commencée dans des chaudières de plomb soutenues par des plaques de fonte, est achevée dans des vases de platine. On ne peut concentrer l'acide sulfurique dans les vases de plomb que jusqu'à 60 ou 62°. A ce degré aréométrique, son point d'ébullition est entre 195 et 200°; et à ce point l'acide commence à attaquer le plomb.

Des essais ont été faits par M. Kuhlmann pour compléter la concentration de l'acide sulfurique dans des vases de plomb, en opérant dans le vide, c'est-à-dire en adaptant au serpentin de condensation un système de pompes aspirantes. Avec une pression réduite à 5 centimètres de mercure, l'acide le plus concentré bout à 195°.

S'il était possible dans la pratique de ne pas outre-passer ce point de plus de 15 à 20°, l'opération réussirait complétement; mais cette température est difficile à maintenir, et l'expérience a démontré que dès qu'elle s'élève à 220 ou 230°, le plomb se dissout sensiblement, et la pureté de l'acide est altérée. Ces difficultés ont conduit M. Kuhlmann à abandonner ce procédé.

Pendant que l'acide sulfurique se concentre dans une première chaudière de plomb, on lui enlève les produits nitreux qu'il retient en dissolution en l'exposant à l'action d'un courant d'acide sulfureux qu'on emprunte au four à combustion, et qu'on fait rentrer ensuite dans les chambres de plomb. La chaudière de concentration est recouverte d'une espèce de couvercle plongeant, divisé par des cloisons verticales en plusieurs compartiments dans lesquels les gaz circulent successivement en traversant le liquide.

On termine la concentration de l'acide sulfurique dans des cornues de verre recouvertes d'un lut d'argile réfractaire, ou mieux dans des vases de platine. Les vases de concentration ont la forme d'appareils distillatoires, parce que l'eau qui se volatilise est fortement acide; on l'utilise en l'introduisant dans les chambres de plomb. Le prix des cornues de platine qui contiennent 150 à 200 kilogrammes d'acide s'élève à 20 000 ou 25 000 francs; une cornue pesant 80 kilogrammes et permettant de concentrer 4 000 kilogrammes d'acide par jour coûte plus de 80 000 francs.

Lorsque l'acide est concentré, on le soutire au moyen d'un siphon de platine, qui opère avec rapidité à l'aide de quatre branches qui sont refroidies par un courant d'eau.

L'acide se rend dans de grandes bouteilles de verre et le plus souvent de grès, qui portent le nom de *dames-jeannes*, *bombonnes* ou *tourilles*.

La concentration de l'acide sulfurique peut aussi s'opérer par un procédé non intermittent, qui consiste à faire pénétrer dans le vase de platine un filet continu d'acide à 60 ou 62° ; un filet d'acide concentré sort par le siphon, qui est constamment amorcé et muni d'un robinet à son extrémité inférieure. Le degré des eaux faibles obtenues par la condensation des vapeurs aqueuses chargées d'acide donne les indications nécessaires pour régler les robinets d'entrée et de sortie.

Dans certaines localités, on obtient l'acide sulfureux nécessaire à la fabrication de l'acide sulfurique en faisant brûler des pyrites dans des fours analogues à ceux qui ont été décrits précédemment. Il faut alors chauffer par un foyer spécial les plaques de fonte sur lesquelles on projette la pyrite concassée. Il est plus avantageux d'opérer la combustion de la pyrite dans des fours particuliers, comme ceux qui ont été établis à Chessy, près de Lyon ; les parois de ces fours sont d'abord amenées à une température rouge au moyen d'un combustible qui peut être le bois ou la houille ; on les charge alors de pyrite concassée et la combustion continue ensuite d'elle-même. On ajoute de nouvelles charges de pyrite de trois heures en trois heures. Pendant la mise en train des fours, les produits de la combustion sont dirigés dans une cheminée ; on les fait passer ensuite dans les chambres de plomb.

Purification de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique peut contenir en dissolution du plomb qui provient des chambres de plomb, et de l'étain, si la soudure du plomb a été faite par les procédés anciens. On reconnaît la présence de ces métaux en traitant l'acide sulfurique par l'acide sulfhydrique, qui forme dans ce cas un précipité noir ou brun.

Pour purifier l'acide sulfurique qui a dissous des métaux, il faut le distiller en se conformant aux précautions que nous avons indiquées en traitant de la distillation de cet acide.

L'acide sulfurique peut retenir en dissolution des composés nitreux dont on constate la présence :

1° Avec le sulfate de protoxyde de fer réduit en poudre fine, qui prend alors une coloration rougeâtre ;

2° Avec le sulfate d'indigo qui se décolore ;

3° Avec du cuivre métallique qui dégage des vapeurs rutilantes quand on le chauffe avec l'acide impur ;

4° Avec la narcotine qui prend une coloration d'un rouge très intense.

La présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique nuit dans

plusieurs des applications de cet acide : elle donne lieu à des pertes considérables quand on l'emploie pour dissoudre l'indigo, ou pour *carboniser* la garance.

Les composés nitreux, qui se trouvent si fréquemment en dissolution dans l'acide sulfurique, se dégagent lorsque cet acide est placé sous le récipient d'une machine pneumatique, et oxydent le cuivre des pistons.

On peut débarrasser l'acide sulfurique des composés nitreux qu'il contient, en le chauffant avec une petite quantité de sulfate d'ammoniaque (Pelouze). Il se forme dans ce cas de l'eau et de l'azote :



$$AzO^3 + SO^3,HO + AzH^3,HO,SO^3 = Az^2 + 2SO^3,5HO.$$

Ce mode de purification est employé maintenant dans un grand nombre d'usines.

On n'évite pas, comme on l'avait cru, la présence des composés nitreux dans l'acide sulfurique en puisant cet acide dans une des chambres de plomb sur un point où il a été en contact avec un excès d'acide sulfureux ; l'acide sulfurique des chambres de plomb marquant 55°, et sentant fortement l'acide sulfureux, ne décolore pas à froid l'indigo ; mais lorsqu'on chauffe légèrement cet acide coloré par l'indigo et qu'on y ajoute de l'acide concentré et pur, la disparition rapide de la couleur bleue montre que l'acide sulfurique contenait un composé oxygéné de l'azote.

Lorsque l'acide a été fabriqué avec des pyrites, il peut retenir en dissolution de l'acide arsénique. (M. Dupasquier.)

L'emploi d'un acide sulfurique arsénifère présente des inconvénients très graves, soit dans les recherches de médecine légale, qui se font au moyen de l'appareil de Marsh, soit dans la fabrication de l'acide acétique par l'acétate de soude et l'acide sulfurique.

On peut purifier l'acide sulfurique arsénifère en le traitant par une petite quantité de sulfure de baryum, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles dans l'acide. Ce procédé est employé à Lyon sur une grande échelle, et fournit un acide aussi pur que celui qui est préparé avec le soufre de Sicile. (M. Dupasquier.)

Usages de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique a des usages très nombreux ; il est employé dans presque toutes les industries chimiques.

Son énergie et sa fixité le rendent propre à isoler la plupart des acides.

La majeure partie de l'acide sulfurique produit est appliquée à la fabrication de la soude artificielle au moyen du sulfate de soude. De plus, la préparation de l'alun, du sulfate de fer, du chlore, du phosphore, du glucose, de l'éther sulfurique et de la plupart des autres éthers, des bougies stéariques, la purification de certaines huiles, etc., en consomment de grandes quantités.

L'acide sulfurique est le réactif que l'on emploie le plus souvent dans les laboratoires de chimie

État naturel.

L'acide sulfurique ne se rencontre pas dans la nature à l'état libre, excepté dans quelques grottes volcaniques formées dans des couches de sulfate de chaux, et dans les eaux de quelques rivières qui sortent de certaines montagnes volcaniques. Ainsi le *Rio Vinagre*, dans l'Amérique méridionale, contient, sur 1000 parties d'eau, 1,080 d'acide sulfurique libre et 0,184 d'acide chlorhydrique (M. Boussingault). Une autre source, découverte dans le *Paramo de Ruiz*, renferme, sur 1000 parties d'eau, 2,55 d'acide sulfurique et 0,33 d'acide chlorhydrique, en sorte que la quantité d'acide libre que contiennent ces eaux est environ trois fois plus considérable que celle qui existe dans le Rio Vinagre. (M. Lewy.)

On a trouvé récemment, dans le terrain houiller de l'Aveyron, des efflorescences naturelles composées de différents sulfates et contenant 7 pour 100 d'acide sulfurique libre. (M. Blondeau.)

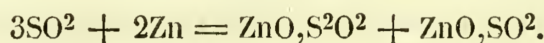
ACIDE HYPOSULFUREUX. S^2O^2.

S^2	400,00	66,67	$\frac{2}{3}$ de vol.
O^2	200,00	33,33	2 vol.
	600,00	100,00	

L'acide hyposulfureux n'existe à l'état isolé que pendant quelques instants ; lorsqu'on traite un hyposulfite par un acide, il se forme bientôt de l'acide sulfureux et un dépôt de soufre : $S^2O^2 = S + SO^2$.

Les propriétés de l'acide hyposulfureux sont donc peu connues. Nous indiquerons ici les principaux cas de production des hyposulfites. Ces sels prennent naissance :

1° Dans la réaction de certains métaux, comme le zinc, sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau :



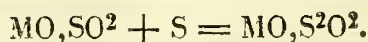
$$3SO^2 + 2Zn = ZnO,S^2O^2 + ZnO,SO^2.$$

2° Dans l'action du soufre sur quelques oxydes solubles :



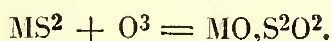
$$3MO + S^4 = MO,S^2O^2 + 2MS.$$

3° Dans l'action du soufre sur les sulfites :



$$MO,SO^2 + S = MO,S^2O^2.$$

4° Dans l'action de l'oxygène sur les sulfures :



$$MS^2 + O^3 = MO,S^2O^2.$$

Analyse.

L'analyse de l'acide hyposulfureux se fait en traitant un poids connu d'hyposulfite de baryte par un excès d'acide azotique concentré et bouillant ; ce sel est ainsi transformé en sulfate de baryte qu'on pèse après l'avoir calciné pour chasser l'excès d'acide. Connaissant la composition du sulfate de baryte, on peut donc déterminer les quantités de soufre et de baryte que contient l'hyposulfite ; on en déduit le poids de l'oxygène par différence. On trouve ainsi que l'acide hyposulfureux est formé de :

400,00	=	2 équivalents de soufre ;
200,00	=	2 équivalents d'oxygène.
600,00	=	1 équivalent d'acide hyposulfureux.

Cette quantité, qui sature 1 équivalent de base, est représentée par la formule S^2O^2.

On conçoit que la formule SO n'indiquerait que la moitié de la quantité d'acide hyposulfureux nécessaire à la neutralisation d'une base, et bien que représentant la composition centésimale de l'acide hyposulfureux, elle ne pourrait être substituée à la formule S^2O^2.

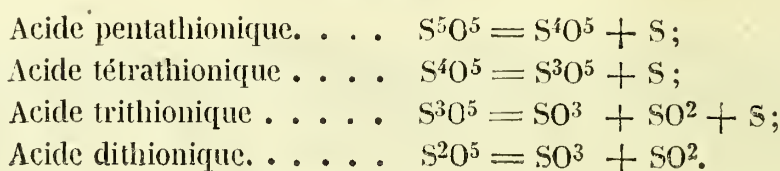
SÉRIE THIONIQUE.

Les quatre acides qui composent cette série ont entre eux la plus grande analogie. On les distingue les uns des autres surtout par leur composition et par la rapidité plus ou moins grande avec laquelle ils se décomposent ; leur stabilité diminue à mesure qu'ils contiennent plus de soufre. Les combinaisons qu'ils forment avec les bases ont seules été examinées avec soin.

Ces acides sont incolores ; leur saveur est franchement acide ; le chlore les transforme en acide sulfurique, à l'exception de l'acide dithionique. Ils forment des sels solubles avec la baryte, la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb. Ils sont tous *monobasiques*, c'est-à-dire que l'équivalent de chacun d'eux sature 1 équivalent de base. On les isole par la même méthode, qui consiste à traiter leur sel de baryte par l'acide sulfurique. Ces acides se décomposent de la même manière, spontanément ou par l'action de la chaleur. Leurs dissolutions, exposées dans le vide de la machine pneumatique à une basse température, se concentrent sans que

les acides se volatilisent ; mais ils se décomposent à un certain point de concentration.

Les formules suivantes indiquent le mode de décomposition qu'éprouve chacun des acides de la série thionique :



Acide pentathionique. . . . $S^5O^5 = S^4O^5 + S$;
Acide tétrathionique . . . . $S^4O^5 = S^3O^5 + S$;
Acide trithionique . . . . . $S^3O^5 = SO^3 + SO^2 + S$;
Acide dithionique. . . . . . $S^2O^5 = SO^3 + SO^2$.

ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE. S^2O^5.

S^2.	400,00	44,44
O^5.	500,00	55,56
	900,00	100,00

Cet acide a été découvert en 1819 par Gay-Lussac et Welter, qui en ont tracé l'histoire complète.

Propriétés.

On ne connaît pas l'acide dithionique à l'état anhydre ; son hydrate est liquide, incolore, d'une réaction fortement acide ; il peut être amené dans le vide à une densité égale à 1,347 ; si l'on dépasse cette concentration, il se décompose en acide sulfurique et en acide sulfureux : $S^2O^5,HO = SO^2 + SO^3,HO$.

La chaleur fait éprouver à cet acide la même décomposition. Il a peu de tendance à se suroxyder ; l'acide azotique, le chlore, l'oxygène, ne lui font subir aucune modification.

L'acide dithionique dissout le zinc avec dégagement de gaz hydrogène.

Tous les dithionates sont solubles dans l'eau, et affectent en général des formes cristallines d'une grande régularité. On les obtient par double décomposition, en traitant le dithionate de baryte par les différents sulfates solubles.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide dithionique en analysant le dithionate de baryte. On calcine ce sel, qui se change par la chaleur en acide sulfureux et en sulfate de baryte. Le poids de ce dernier sel permet de calculer la quantité de baryte contenue dans le dithionate.

On dose le soufre en chauffant le dithionate de baryte avec de la potasse et de l'azotate de potasse ; on obtient ainsi un mélange de sulfate de baryte, de sulfate de potasse, de potasse libre et d'azotite de potasse ; on sature la liqueur par un excès d'acide azotique, et on la traite par du chlorure de baryum qui précipite ainsi tout le soufre à l'état de sulfate de baryte.

Lorsqu'on a déterminé les quantités de baryte et de soufre contenues dans un poids connu de dithionate de baryte pur et sec, on obtient par différence le poids de l'oxygène de l'acide dithionique.

Ce même mode d'analyse est employé pour les trois acides suivants.

On trouve ainsi que 400 parties de soufre sont unies dans l'acide dithionique à 500 parties d'oxygène.

Ces quantités représentent 2 équivalents de soufre et 5 équivalents d'oxygène. Comme elles neutralisent 1 équivalent de baryte, on en a conclu que l'équivalent de l'acide dithionique a pour formule S^2O^5.

Préparation.

L'acide dithionique prend naissance lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du peroxyde de manganèse. On obtient en dissolution du sulfate et de l'hyposulfate de manganèse : $3SO^2 + 2MnO^2 = MnO,SO^3 + MnO,S^2O^5$. Il faut avoir soin de maintenir la liqueur froide, autrement il se formerait beaucoup de sulfate.

On traite cette liqueur par la baryte, qui précipite le protoxyde de manganèse contenu dans le sulfate et dans l'hyposulfate, et sépare l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble. On peut aussi employer le sulfure de baryum qui précipite le manganèse à l'état de sulfure.

L'hyposulfate de baryte, qui est soluble, reste en dissolution ; en précipitant la baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide dithionique pur.

ACIDE TRITHIONIQUE, OU HYPOSULFURIQUE MONOSULFURÉ. S^3O^5.

S^3	600,00	54,54
O^5	500,00	45,46
	1100,00	100,00

Cet acide est quelquefois appelé *acide sulfhyposulfurique* ; il a été découvert par M. Langlois, qui l'a obtenu en traitant le sulfite acide de potasse par le soufre.

L'acide trithionique n'est pas connu à l'état anhydre. Lorsque sa dissolution aqueuse est aussi concentrée que possible, elle constitue un

liquide sirupeux, incolore, inodore, d'une saveur acide et un peu amère. Ce liquide se décompose spontanément en dégageant de l'acide sulfureux ; il se dépose du soufre et il se forme de l'acide sulfurique. Cette décomposition est très lente à la température ordinaire ; mais elle devient très vive au-dessus de 80°.

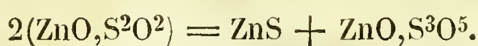
La plupart des acides décomposent l'acide trithionique libre. Quand on ajoute un acide à la dissolution du trithionate de potasse, ce sel n'est pas décomposé ; mais si l'on emploie de l'acide perchlorique, on obtient aussitôt, à la température ordinaire, un dégagement d'acide sulfureux dû à la décomposition de l'acide trithionique qui a été mis en liberté.

Préparation.

On prépare du bisulfite de potasse en faisant arriver de l'acide sulfureux dans une dissolution concentrée et légèrement chauffée de carbonate de potasse. La liqueur laisse déposer par refroidissement des cristaux qu'on redissout et qu'on mêle avec du soufre en fleurs préalablement lavé ; on abandonne le mélange pendant plusieurs jours dans un endroit chaud. La liqueur se colore en jaune, dégage de l'acide sulfureux et laisse cristalliser le trithionate de potasse ; on filtre et l'on purifie par deux cristallisations le trithionate de potasse qui s'est formé. Ce sel est assez stable, surtout quand il est cristallisé ; sa dissolution ne précipite pas les dissolutions métalliques, excepté les azotates d'argent et de protoxyde de mercure et le bichlorure de mercure.

On décompose la dissolution de trithionate de potasse par une dissolution concentrée d'acide perchlorique. On doit opérer à une température voisine de 0°. L'acide trithionique étendu est ensuite concentré dans le vide.

Cet acide se produit encore dans d'autres circonstances : par exemple, lorsqu'on traite les hyposulfites en dissolution concentrée par l'acide sulfureux (M. Plessy), ou qu'on abandonne à une décomposition spontanée les hyposulfites de zinc, de cadmium et de plomb :



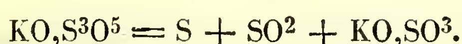
$$2(ZnO,S^2O^2) = ZnS + ZnO,S^3O^5.$$

Cette décomposition s'opère par le seul effet de la concentration des dissolutions de ces sels. (MM. Fordos et Gélis.)

On peut préparer aussi des trithionates en faisant digérer à + 70° un dithionate avec du soufre. (M. Baumann.)

L'acide trithionique précipite en noir l'azotate de protoxyde de mercure ; ce caractère peut servir dans certains cas à le distinguer des autres acides plus sulfurés de la même série, qui précipitent en jaune par ce réactif.

Les trithionates sont facilement décomposés par la chaleur. Ils donnent du soufre, de l'acide sulfureux et un résidu de sulfate :



$$KO,S^3O^5 = S + SO^2 + KO,SO^3.$$

L'eau bouillante leur fait subir une décomposition du même genre.

ACIDE TÉTRATHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE BISULFURÉ. S^4O^5.

S^4.	800,00	61,54
O^5.	500,00	38,46
	1300,00	100,00

On doit la découverte de cet acide à MM. Fordos et Gélis, qui l'ont obtenu en traitant les hyposulfites, et notamment celui de baryte, par l'iode. Chaque équivalent d'hyposulfite absorbe un demi-équivalent d'iode, comme l'indique la formule suivante :



$$2(BaO,S^2O^2) + I = BaI + BaO,S^4O^5.$$

Le tétrathionate de baryte se sépare de l'iodure de baryum par cristallisation ; on le décompose ensuite par l'acide sulfurique pour isoler l'acide tétrathionique.

MM. Fordos et Gélis ont aussi obtenu l'acide tétrathionique en traitant les hyposulfites par les persels de fer, de cuivre et d'or, ou en examinant les produits de la décomposition spontanée de l'acide pentathionique.

ACIDE PENTATHIONIQUE, OU HYPOSULFURIQUE TRISULFURÉ. S^5O^5.

S^5.	1000,00	66,67
O^5.	500,00	33,33
	1500,00	100,00

Cet acide a été obtenu d'abord en faisant agir l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux (M. Wackenroder); on l'a retiré ensuite des produits de la réaction de l'eau sur les chlorures de soufre. (MM. Fordos et Gélis.)

L'acide pentathionique se distingue de l'acide hyposulfureux avec lequel il est isomère, en ce qu'il forme des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que les hyposulfites, et que les pentathionates sont sans action sur l'iode.

Propriétés.

La dissolution aqueuse d'acide pentathionique peut être amenée, par la concentration à une douce chaleur, à la densité 1,370. On obtient ainsi un liquide incolore, inodore, d'une saveur aigre, astringente et amère, rougissant fortement le tournesol. Il se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique; il se forme, en outre, de l'acide sulfurique et de l'eau, et du soufre qui se dépose.

La dissolution étendue d'acide pentathionique n'est décomposée, ni par l'acide sulfhydrique, ni par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus. Mais l'acide sulfurique concentré décompose cette dissolution. L'acide azotique décompose également cet acide et produit du bi-oxyde d'azote, de l'acide sulfurique et un dépôt de soufre. Le chlore transforme l'acide pentathionique en acide sulfurique.

L'azotate de deutoxyde de mercure donne, avec la dissolution d'acide pentathionique, un précipité blanc ou jaunâtre; avec l'azotate de protoxyde on obtient un précipité jaune, ce qui distingue l'acide pentathionique des acides tétrathionique, trithionique et dithionique, qui donnent d'abord un précipité noir avec l'azotate de protoxyde de mercure.

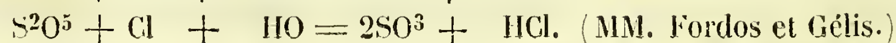
L'acide pentathionique forme, avec l'azotate d'argent, un précipité jaune qui noircit ensuite. Il ne précipite pas l'acétate de plomb.

Il est décomposé quand on le laisse en contact avec de la limaille de fer ou de cuivre.

Lorsque l'acide pentathionique se décompose lentement, il donne successivement les acides moins sulfurés S^4O^5, S^3O^5, S^2O^5; l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont les derniers produits de l'altération de ces acides. Quand on abandonne à la décomposition spontanée, pendant un temps plus ou moins long, différentes parties d'une même dissolution de pentathionate de baryte, on reconnaît qu'il faut employer des quantités de chlore de moins en moins considérables pour transformer en sulfate le sel qui reste en dissolution, et que le dépôt de soufre devient de plus en plus abondant. C'est ce qu'indiquent les égalités suivantes:


$$S^5O^5 + Cl^{10} + 10HO = 5SO^3 + 10HCl.$$

$$S^4O^5 + Cl^7 + 7HO = 4SO^3 + 7HCl.$$

$$S^3O^5 + Cl^4 + 4HO = 3SO^3 + 4HCl.$$

$$S^2O^5 + Cl + HO = 2SO^3 + HCl.$$ (MM. Fordos et Gélis.)

Analyse.

Les pentathionates sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et la chaleur les décompose facilement, de sorte qu'on ne peut déduire la composition de l'acide pentathionique de l'analyse d'un pentathionate

anhydre. Mais on peut analyser le pentathionate de baryte en le transformant en sulfate au moyen d'une dissolution titrée d'un hypochlorite alcalin. (Voy. les *Généralités sur les sels de la série thionique.*)

Préparation.

L'acide pentathionique se produit quand on fait agir de l'acide sulfhydrique sur une dissolution aqueuse d'acide sulfureux ; la liqueur se trouble et retient en suspension du soufre, qu'on ne peut précipiter qu'au moyen d'un sel alcalin neutre, ou du chlorure de sodium. Mais la liqueur se clarifie au bout de quelques minutes quand on l'agite avec de la tournure de cuivre chauffée. Il reste alors en dissolution des traces d'oxyde de cuivre qu'on précipite par l'acide sulfhydrique dont l'excès se dégage par l'action de la chaleur. L'emploi de l'acide sulfhydrique est inutile quand on veut transformer l'acide libre en pentathionate de baryte. On sature la liqueur à froid par le carbonate de baryte; en ajoutant un peu d'eau de baryte tout l'oxyde de cuivre est précipité.

Le perchlorure de soufre, décomposé par l'eau, donne d'abord de l'acide pentathionique qui se décompose ensuite en produisant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SULFHYDRIQUE. HS.

H	12,50	5,88	2 vol.
S	200,00	94,12	$\frac{1}{3}$ de vol.
	212,50	100,00	2 vol.

L'acide sulfhydrique a été découvert par Schéele; on le nomme souvent *acide hydrosulfurique* ou *hydrogène sulfuré*.

Propriétés.

Cet acide est gazeux, incolore ; son odeur fétide, qui rappelle celle des œufs pourris, constitue une des propriétés caractéristiques de l'acide sulfhydrique. Sa densité est 1,1912.

Il rougit le tournesol à la manière des acides faibles, en lui donnant une teinte d'un rouge vineux.

Cet acide se liquéfie sous une pression d'environ 17 atmosphères à la température ordinaire, et forme alors un liquide incolore très fluide qui réfracte fortement la lumière. La densité de ce liquide est environ 0,90.

L'hydrogène sulfuré peut encore être liquéfié en abandonnant dans un tube fermé par les deux bouts du bisulfure d'hydrogène, qui a pour composition HS^2 : ce corps se décompose spontanément en soufre qui cristallise et en acide sulfhydrique qui se liquéfie par la pression résultant du dégagement du gaz : $HS^2 = HS + S$. Soumis à la double influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, l'acide sulfhydrique devient solide et forme une masse blanche transparente qui a l'aspect du camphre. (M. Faraday.)

L'acide sulfhydrique est très délétère. Un verdier meurt immédiatement dans une atmosphère qui contient 1/1500e de son volume d'acide sulfhydrique ; 1/800e fait périr un chien de moyenne taille ; 1/200e donne la mort à un cheval. (Dupuytren et M. Thenard.)

Le gaz sulfhydrique se décompose en partie par la chaleur. Il ne peut donc pas être obtenu directement à l'état de pureté, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange d'hydrogène et de vapeurs de soufre.

Quand on fait arriver de l'hydrogène et de la vapeur de soufre sur des fragments de pierre ponce chauffés à 490°, on obtient de l'acide sulfhydrique. Dans les mêmes circonstances, le sélénium en vapeurs donne de l'acide sélénhydrique. (M. Corenwinder.)

Mis en contact avec une bougie allumée, l'acide sulfhydrique s'enflamme, brûle avec une flamme bleue et se transforme en eau et en acide sulfureux : $HS + O^3 = HO + SO^2$.

Lorsqu'on brûle l'acide sulfhydrique dans une éprouvette étroite, il se forme toujours un dépôt de soufre sur les parois ; mais un jet d'hydrogène sulfuré qu'on enflamme à l'air libre brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante caractéristique. Le gaz détone fortement au contact d'un corps enflammé quand il est mêlé d'air ou d'oxygène.

L'acide sulfhydrique est peu soluble dans l'eau. Ce liquide n'en dissout environ que trois fois son volume à la température de 10°. La dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique se conserve longtemps sans altération à l'abri de l'air ; sous l'influence de l'oxygène elle se trouble, et le gaz qu'elle contient se transforme en eau et en soufre qui se précipite : $HS + O = HO + S$. Il se produit aussi dans cette décomposition des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique (M. Jacquelain). On doit donc préparer la dissolution d'acide sulfhydrique avec de l'eau qu'on a privée d'air par l'ébullition et la conserver dans des flacons bien fermés.

L'air peut produire une oxydation lente de l'acide sulfhydrique, en présence de certains corps poreux, et sous l'influence d'une température de 40 à 50° ; il se forme ainsi de petites quantités d'acide sulfurique. C'est ce qu'on observe quand on maintient à la température indiquée plus haut un flacon rempli d'un mélange d'air et d'acide sulfhydrique et contenant un morceau de linge. (M. Dumas.)

L'hydrogène sulfuré peut produire de l'acide sulfurique en présence

de certains corps oxydants : par exemple, quand on fait passer un courant de ce gaz dans une dissolution d'iodate ou de bromate de potasse ; dans ce cas la réaction a lieu à froid. Une dissolution de chromate de potasse rendue acide par l'acide acétique, ou une dissolution d'un sel de fer au maximum, opèrent la même transformation à chaud ; mais le chlorate et le perchlorate de potasse en dissolution n'exercent aucune action sur l'hydrogène sulfuré. (M. H. Rose.)

L'alcool dissout environ 6 fois son volume de gaz sulfhydrique.

Quand on sature d'acide sulfhydrique de l'alcool ou de l'éther acétique, qu'on ajoute de l'eau à la liqueur et qu'on la refroidit à — 18°, on obtient des cristaux incolores qui disparaissent par une légère élévation de température et qui paraissent être une combinaison d'acide sulfhydrique et d'eau. (M. Marchand.)

L'eau saturée de sel marin ne dissout qu'une petite quantité d'hydrogène sulfuré ; aussi pourrait-on, à défaut de mercure, se servir d'une dissolution de sel pour recueillir le gaz sulfhydrique.

Le chlore agit à la température ordinaire sur l'hydrogène sulfuré et le décompose en formant de l'acide chlorhydrique et un dépôt de soufre : $Cl + HS = HCl + S$.

Cette propriété peut servir à combattre les asphyxies dues à l'absorption de l'acide sulfhydrique. Mais dans ce cas, le chlore, qui est lui-même délétère, ne doit être employé qu'avec précaution ; la meilleure manière de l'administrer consiste à faire respirer au malade du chlorure de chaux qu'on arrose d'un peu de vinaigre ou d'acide acétique.

Le brôme agit comme le chlore sur l'acide sulfhydrique, et forme de l'acide bromhydrique ainsi qu'un dépôt de soufre.

L'iode décompose aussi l'hydrogène sulfuré ; il se produit de l'acide iodhydrique, et il se dépose du soufre : $I + HS = HI + S$. Cette propriété a été utilisée pour préparer la dissolution d'acide iodhydrique, et permet de calculer avec exactitude la proportion d'hydrogène sulfuré contenue dans une eau sulfureuse. Lorsqu'on verse, en effet, dans une eau sulfureuse dans laquelle on a mis en suspension de l'amidon, une dissolution alcoolique d'iode très étendue, les premières quantités d'iode réagissent sur l'hydrogène sulfuré, et le transforment en acide iodhydrique, qui n'exerce aucune action sur l'amidon ; mais dès que tout l'hydrogène sulfuré a été décomposé, l'iode libre forme, en réagissant sur l'amidon, un composé d'une teinte bleue très intense (iodure d'amidon).

En employant une dissolution alcoolique d'iode titrée, c'est-à-dire pouvant décomposer une quantité d'hydrogène sulfuré déterminée à l'avance, il sera facile de calculer la quantité d'acide sulfhydrique contenue dans l'eau sulfureuse, d'après la quantité de dissolution qu'on aura ajoutée peu à peu jusqu'à l'apparition de la teinte bleue. Ce mode d'ana-

lyse constitue la *sulfhydrométrie*, dont on doit la découverte à M. Dupasquier.

Un grand nombre de métaux décomposent l'acide sulfhydrique, tantôt à froid, tantôt sous l'influence de la chaleur, forment des sulfures métalliques et dégagent l'hydrogène de cet acide. Le mercure même peut à la longue agir à froid sur l'hydrogène sulfuré, et produire du sulfure de mercure et de l'hydrogène. L'argent noircit rapidement quand il est exposé aux émanations sulfureuses.

Le potassium exerce une action toute spéciale sur l'hydrogène sulfuré; ce métal étant chauffé en présence de l'hydrogène sulfuré, produit 1 équivalent de sulfure de potassium, qui se combine avec l'acide sulfhydrique non décomposé, pour former du sulfhydrate de sulfure de potassium : $2HS + K = H + KS,HS$; l'hydrogène, devenu libre, représente exactement la moitié du volume de l'acide décomposé.

Un mélange de 1 volume d'acide sulfhydrique et de 1 volume de deutoxyde d'azote se transforme, au bout d'un certain temps, en sulfhydrate d'ammoniaque et en protoxyde d'azote.

Lorsque l'air intervient dans cette réaction, il se forme de l'acide hypo-azotique, et l'on obtient de l'eau, du soufre et du bi-oxyde d'azote qui peut encore produire de l'eau et du soufre avec une nouvelle quantité d'hydrogène sulfuré, et ainsi de suite : $AzO^4 + 2HS = AzO^2 + 2HO + 2S$. (M. Leconte.)

L'acide sulfhydrique est décomposé par l'acide sulfureux en présence de l'eau ; il se produit dans ce cas du soufre et de l'eau : $2HS + SO^2 = S^3 + 2HO$.

L'acide sulfhydrique forme, dans la plupart des dissolutions métalliques, des précipités de sulfures insolubles qui servent à caractériser et souvent même à doser les différents métaux. Ainsi on reconnaît dans une liqueur une trace d'un sel de plomb au moyen de l'acide sulfhydrique qui produit un précipité noir ou brun foncé de sulfure de plomb. Réciproquement les sels de plomb servent à découvrir les plus petites quantités d'acide sulfhydrique; on emploie souvent à cet effet des bandes de papier qu'on a imprégnées d'une dissolution d'acétate de plomb et qui noircissent sous l'influence des plus faibles traces d'acide sulfhydrique gazeux ou en dissolution.

Analyse de l'acide sulfhydrique.

On détermine la composition de l'acide sulfhydrique en décomposant cet acide par un métal qui s'unit au soufre, et met l'hydrogène en liberté.

Le potassium, qui décompose facilement l'acide sulfhydrique, ne peut être employé pour faire cette analyse : on a vu, en effet, que le potassium ne décompose l'acide sulfhydrique qu'incomplétement, en produisant du sulfhydrate de sulfure de potassium.

D'autres métaux, tels que l'étain, chauffés avec l'acide sulfhydrique, en dégagent complétement l'hydrogène.

On introduit un volume connu d'acide sulfhydrique dans une cloche courbe placée sur le mercure ; on y fait passer un petit fragment d'étain que l'on chauffe à la lampe à alcool ; il se forme du sulfure d'étain, et il reste un gaz qui présente toutes les propriétés de l'hydrogène pur. On mesure le volume de l'hydrogène produit et l'on reconnaît qu'il est exactement le même que celui de l'acide sulfhydrique employé. Cette expérience démontre déjà que l'acide sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal à son propre volume.

Si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique qui est exprimée, comme on sait, par le nombre 1,1912, la densité de l'hydrogène 0,0692, le reste, 1,1220, représente le poids du soufre uni à 0,0692 d'hydrogène pour former l'acide sulfhydrique.

Ce nombre est presque exactement le sixième de 6,6546 qui représente la densité de la vapeur de soufre (M. Dumas); ce qui prouve que 1 volume d'hydrogène sulfuré est formé par la combinaison de 1 volume d'hydrogène et de 1/6e de volume de vapeur de soufre.

Pour trouver la composition en centièmes de l'acide sulfhydrique, on pose la proportion suivante :

$$1,1912 : 0,0692 :: 100 : x.$$
$$x = 5,81.$$

Ce nombre représente la quantité d'hydrogène contenue dans 100 d'acide sulfhydrique ; le poids du soufre est par conséquent 94,19.

L'expérience démontre que la quantité d'acide sulfhydrique qui sature 1 équivalent de base est exactement 212,50. Ce nombre se compose de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50 et de 1 équivalent de soufre = 200. La formule de l'acide sulfhydrique est donc HS. Elle correspond à 2 volumes d'acide sulfhydrique.

1 volume d'hydrogène sulfuré contenant 1 volume d'hydrogène et 1/6e de volume de vapeur de soufre, le double, ou 1 équivalent (HS), est formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1/3 de volume de vapeur de soufre ; il s'ensuit que, contrairement aux relations qui existent d'ordinaire entre les volumes et les équivalents des corps simples, *l'équivalent du soufre est représenté par* 1/3 *de volume.*

Préparation.

On prépare l'acide sulfhydrique en décomposant un sulfure métallique par un acide.

On peut employer le sulfure de fer qu'on obtient en chauffant un mélange intime de 4 parties de soufre et de 7 parties de fer; on traite ce sul-

fure par l'acide sulfurique étendu d'eau, qui forme du sulfate de fer et de l'acide sulfhydrique qui se dégage : $FeS + SO^3,HO = FeO,SO^3 + HS$.

L'hydrogène sulfuré préparé par ce procédé est rarement pur, parce que le sulfure contient souvent un excès de fer, qui dégage de l'hydrogène en présence de l'acide sulfurique étendu d'eau.

On obtient l'acide sulfhydrique à l'état de pureté, en attaquant le sulfure d'antimoine en poudre par l'acide chlorhydrique concentré du commerce. La réaction est exprimée par la formule suivante :



$$Sb^2S^3 + 3HCl = Sb^2Cl^3 = 3HS.$$

Le sulfure d'antimoine est introduit dans un ballon portant un bouchon percé de deux trous. Dans l'un de ces trous s'engage un tube en S qui sert à verser l'acide dans le ballon ; dans l'autre se trouve un tube à dégagement.

L'acide sulfhydrique, entraînant toujours en se dégageant une certaine quantité d'acide chlorhydrique, doit, avant d'être recueilli sur le mercure ou sur l'eau, avoir passé préalablement dans un flacon laveur qui retient l'acide chlorhydrique.

La réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine commence à froid, mais elle s'arrête bientôt. On la continue en plaçant quelques charbons sous le ballon ; toutefois on doit chauffer avec lenteur, pour éviter que le mélange se boursoufle et s'introduise dans le tube de dégagement.

Le sulfure d'antimoine n'étant attaqué que par l'acide chlorhydrique concentré, il faut, aussitôt que le dégagement du gaz se ralentit, décanter le liquide que renferme le ballon et qui tient en dissolution le chlorure d'antimoine, pour le remplacer par de l'acide chlorhydrique concentré.

On obtient souvent un précipité orangé dans les ballons où l'on a attaqué le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique. Ce précipité est du sulfure d'antimoine hydraté qui s'est produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution de chlorure d'antimoine. Le sulfure d'antimoine hydraté, étant décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, ne peut se former que dans des dissolutions faiblement acides.

On prépare encore l'acide sulfhydrique en traitant à froid des sulfures de calcium, de baryum, de strontium, par de l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau.

État naturel de l'acide sulfhydrique.

On trouve l'acide sulfhydrique libre ou combiné avec des bases alcalines ou terreuses dans les eaux minérales dites *sulfureuses*. On a signalé la présence de petites quantités d'acide sulfhydrique libre

dans les eaux de certaines mers et de plusieurs rivières de l'Afrique.

Les substances organiques de nature animale ou végétale, qui contiennent du soufre, forment, en se décomposant spontanément, de l'hydrogène sulfuré. Ce gaz se produit souvent très abondamment dans les fosses d'aisances ; il s'y trouve à l'état de liberté ou bien en combinaison avec l'ammoniaque. Les gaz intestinaux en contiennent toujours une certaine quantité.

Usages.

L'acide sulfhydrique est un des réactifs les plus fréquemment employés dans les recherches analytiques.

Les eaux sulfureuses servent, sous forme de bains, dans le traitement des maladies de la peau. On les emploie aussi comme remèdes internes.

BISULFURE D'HYDROGÈNE. HS^2.

H	12,50	3,03
S^2	400,00	96,97
	412,50	100,00

Le bisulfure d'hydrogène a été étudié particulièrement par M. Thenard, qui l'a comparé à l'eau oxygénée, dont il se rapproche par ses propriétés générales ; en effet, le bisulfure d'hydrogène peut être décomposé comme l'eau oxygénée par des corps qui n'agissent que par leur présence sans se combiner avec le soufre ou avec l'hydrogène.

Propriétés.

Le bisulfure d'hydrogène est liquide à la température ordinaire, incolore ou légèrement jaunâtre ; appliqué sur la langue, il la blanchit comme l'eau oxygénée. Il détruit les matières colorantes ; son odeur est fétide, sa saveur piquante. Sa densité est 1,769. Il est combustible et brûle en donnant de l'eau et de l'acide sulfureux.

Un froid de — 20° ne le solidifie pas ; lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur, il se décompose en soufre et en hydrogène sulfuré. Abandonné à lui-même, le bisulfure d'hydrogène se décompose également en acide sulfhydrique et en soufre.

Si l'on introduit du bisulfure d'hydrogène dans un tube de verre fermé aux deux extrémités, on le trouve au bout de quelque temps décomposé complétement en soufre, qui est ordinairement cristallisé en beaux octaèdres, et en un liquide incolore qui est de l'hydrogène sulfuré liquide.

Si l'on brise le tube, on voit l'acide sulfhydrique reprendre immédiatement l'état gazeux en faisant entendre une violente détonation.

Un certain nombre de corps agissent sur le bisulfure d'hydrogène, et déterminent par leur seule présence sa décomposition en soufre et en acide sulfhydrique : tels sont le charbon divisé, le platine, l'or, le bi-oxyde de manganèse, les bases alcalines et alcalino-terreuses.

Les sulfures solubles ou insolubles agissent de la même manière. Le sucre, l'amidon, la fibrine, décomposent aussi le bisulfure d'hydrogène. Les acides donnent de la stabilité à ce corps.

On voit donc que le bisulfure d'hydrogène appartient à cette classe curieuse de combinaisons dont l'eau oxygénée est en quelque sorte le type.

Nous avons supposé que le bisulfure d'hydrogène a pour formule HS^2 ; mais il paraît démontré qu'il se forme dans la réaction des acides sur les polysulfures plusieurs autres composés de soufre et d'hydrogène plus riches en soufre que le bisulfure, et que ces corps se trouvent mêlés avec le bisulfure d'hydrogène : aussi ne connaît-on pas encore le bisulfure d'hydrogène HS^2 dans un état de pureté absolue.

Préparation.

La préparation du bisulfure d'hydrogène ne présente aucune difficulté. On peut obtenir en peu de temps une centaine de grammes de ce liquide.

On prépare d'abord du polysulfure de calcium en faisant bouillir pendant une heure environ 200 grammes de chaux éteinte, et un poids égal de fleurs de soufre avec 1 litre d'eau. On filtre ensuite la liqueur, et lorsqu'elle est froide, on la verse peu à peu dans un grand verre à pied à demi rempli d'acide chlorhydrique légèrement étendu d'eau, et que l'on agite continuellement. On aperçoit bientôt de nombreuses gouttelettes jaunâtres, d'apparence oléagineuse, qui se réunissent peu à peu au fond du verre. On décante la liqueur rendue laiteuse par l'interposition d'une certaine quantité de soufre provenant de la décomposition d'un sulfure de calcium plus sulfuré que le bisulfure. Il ne reste plus qu'à laver à plusieurs reprises le bisulfure d'hydrogène, qui, en raison de sa grande densité, se précipite rapidement au fond de l'eau.

L'équation suivante rend compte de la formation du bisulfure d'hydrogène : $CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2$.

Il est indispensable de verser le sulfure de calcium dans l'acide chlorhydrique, et de maintenir toujours un excès d'acide dans la liqueur, parce que le bisulfure d'hydrogène se conserve en présence des acides, et se décompose au contraire sous l'influence du sulfure de calcium. Il est évident qu'en faisant l'inverse de ce qui vient d'être indiqué, c'est-à-dire en versant l'acide chlorhydrique dans le polysulfure de calcium, la

liqueur contiendrait un excès de sulfure de calcium qui déterminerait par sa présence la décomposition du bisulfure d'hydrogène.

Plusieurs oxacides, et particulièrement l'acide azotique étendu d'eau, pourraient aussi servir à la préparation du bisulfure d'hydrogène. La réaction serait alors représentée par la formule suivante :



$$CaS^2 + AzO^5,HO = CaO,AzO^5 + HS^2.$$

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE SOUFRE. AzS^2.

Az.	175,00	30,44
S^2.	400,00	69,56
	575,00	100,00

L'azoture de soufre a été découvert par M. Soubeiran en traitant par l'eau le produit de l'action du gaz ammoniac sur le bichlorure de soufre.

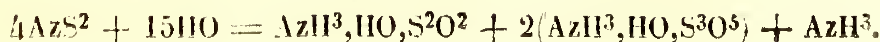
Propriétés.

L'azoture de soufre est un corps solide, jaune, d'une saveur âcre, d'une odeur peu sensible ; il irrite fortement les membranes du nez et des yeux. Ce corps détone quand on le pulvérise avec un corps dur ; mais il fuse, sans produire d'explosion, au contact d'un corps en ignition. Il se décompose avec explosion vers 157°.

L'azoture de soufre est insoluble dans l'eau ; l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'essence de térébenthine, en dissolvent de petites quantités. Il est plus soluble dans le sulfure de carbone ; 1000 parties de ce liquide en dissolvent 15 parties à la température de l'ébullition. Cette dissolution doit être évaporée immédiatement, car elle s'altère au bout de quelque temps, en formant de l'acide sulfocyanhydrique et un corps particulier qui paraît être du sulfocyanogène.

La dissolution d'azoture de soufre dans le sulfure de carbone laisse déposer ce corps sous forme de petits prismes allongés, terminés par des biseaux et qui dérivent du prisme droit rhomboïdal ; ces cristaux sont transparents et d'un jaune doré.

L'eau décompose lentement l'azoture de soufre en produisant de l'ammoniaque libre et combinée avec les acides hyposulfureux et trithionique :



$$4AzS^2 + 15HO = AzH^3,HO,S^2O^2 + 2(AzH^3,HO,S^3O^5) + AzH^3.$$

Mais le trithionate d'ammoniaque se décompose facilement en donnant du sulfate, du sulfite ou de l'hyposulfite d'ammoniaque.

L'azoture de soufre se combine directement avec les chlorures de soufre, et forme des composés dont nous dirons ici quelques mots.

En mêlant une dissolution d'azoture de soufre dans le sulfure de carbone avec un léger excès d'une dissolution de bichlorure de soufre (SCl) faite également dans ce même dissolvant, on obtient de petits cristaux d'un jaune doré qu'on purifie aisément par sublimation. Le résidu de cette distillation se compose de deux corps qui seront décrits plus loin ($SCl,2AzS^2$;$SCl,3AzS^2$).

Pour analyser les cristaux ainsi purifiés, on les traite par l'acide azotique étendu; on obtient ainsi une dissolution dans laquelle on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent et le soufre à l'état de sulfate de baryte. L'azote est dosé dans une autre expérience, par la méthode qui sert à analyser les corps organiques azotés. On arrive ainsi à la formule SCl,AzS^2.

En employant une plus grande quantité de la dissolution d'azoture de soufre, on obtient un second composé qui se précipite en flocons d'un rouge cochenille. Chauffé à 110°, ce corps se transforme en un troisième composé $SCl,3AzS^2$; il se dégage du chlorure de soufre. Le précipité rouge cochenille a pour composition $SCl,2AzS^2$.

Enfin lorsqu'on emploie un excès de la dissolution d'azoture de soufre, ou qu'on décompose par la chaleur la combinaison précédente, on obtient un composé peu soluble dans le sulfure de carbone, inaltérable à l'air, et colorant en rouge la dissolution alcoolique de potasse. Il se décompose au contact de l'eau en donnant des produits très complexes, entre autres un composé d'un bleu vif. Une eau légèrement ammoniacale le décompose immédiatement. Cette dernière combinaison d'azoture et de chlorure de soufre a pour formule $SCl,3AzS^2$.

Il existe des combinaisons analogues formées par le protochlorure de soufre S^2Cl avec l'azoture de soufre. (MM. Fordos et Gélis.)

Analyse.

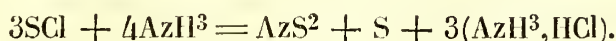
Le composé décrit sous le nom d'azoture de soufre ne contient pas d'hydrogène, car il ne produit pas d'eau quand on le brûle avec de l'oxyde de cuivre.

En traitant un poids connu de ce corps par une dissolution faible de potasse, puis par une dissolution d'hypochlorite de potasse, on transforme complétement le soufre en sulfate de potasse qu'on précipite ensuite par le chlorure de baryum.

L'azote est dosé comme dans l'analyse des matières organiques azotées.

Préparation.

Lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sur le chlorure de soufre on obtient, comme produits définitifs, de l'azoture de soufre, du soufre et du chlorhydrate d'ammoniaque :



$$3SCl + 4AzH^3 = AzS^2 + S + 3(AzH^3,HCl).$$

Mais il se forme des produits intermédiaires qui ne sont autres que les combinaisons d'azoture et de chlorure de soufre décrites précédemment, et qui finissent par se décomposer en présence d'un excès d'ammoniaque. Quel que soit le chlorure de soufre employé, on obtient toujours les mêmes produits définitifs.

Lorsqu'on traite par le sulfure de carbone le produit brut de cette réaction, on en sépare du soufre et de l'azoture de soufre ; le résidu insoluble se compose de chlorhydrate d'ammoniaque, de bisulfite d'ammoniaque et d'une petite quantité de soufre appartenant à la modification insoluble dans le sulfure de carbone.

L'action du gaz ammoniac sur le chlorure de soufre étant difficile à régler, on doit opérer de la manière suivante :

On dissout une certaine quantité de bichlorure de soufre dans huit à dix fois son volume de sulfure de carbone et l'on fait arriver dans la liqueur un courant de gaz ammoniac sec. Il se dépose des flocons de chlorhydrate d'ammoniaque, la couleur de la dissolution devient de plus en plus foncée; on voit se déposer des flocons d'un rouge cochenille qui se décomposent bientôt en se colorant en brun. Un excès d'ammoniaque détruit ce composé brun ; on arrête le courant de gaz lorsque la dissolution, devenue d'un jaune orangé, ne tient plus en suspension que des flocons très peu colorés qu'on sépare par filtration. En abandonnant la liqueur claire à l'évaporation spontanée, le soufre cristallise le premier; l'azoture de soufre s'obtient en évaporant le liquide qui surnage les cristaux de soufre. (MM. Fordos et Gélis.)

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE.

Le chlore forme avec le soufre cinq combinaisons; trois seulement sont connues à l'état de liberté, savoir :

Le protochlorure.	S^2Cl ;
Le bichlorure.	SCl ;
Chlorure intermédiaire.	S^4Cl^3.

Les deux autres chlorures ont pour formules : SCl^2 et SCl^3.

On admet généralement que les chlorures de soufre produisent, quand on les décompose par l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'acide hyposulfureux, et que ce dernier acide se change ensuite en acide sulfureux et en soufre; mais il résulte des expériences récentes de MM. Fordos et Gélis, que l'acide hyposulfureux ne se rencontre jamais dans les produits de la décomposition des chlorures de soufre par l'eau, et que le soufre, l'acide sulfurique et l'acide sulfureux sont des produits secondaires résultant de l'altération des acides de la série thionique qui prennent d'abord naissance.

Pour analyser un composé de chlore et de soufre, on en prend un certain poids que l'on décompose en l'agitant avec de l'eau dans un flacon bouché. On filtre pour séparer le soufre qui se dépose. La liqueur contient tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique ; on le dose au moyen d'une dissolution titrée d'azotate d'argent. Le poids du soufre peut s'obtenir par différence.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE. S^2Cl.

S^2	400,00	47,43		$\frac{2}{3}$ de vol.
Cl	443,20	52,57		2 vol.
	843,20	100,00	Éq. en vol.	2 vol.

Le protochlorure de soufre est liquide, jaune, fumant à l'air, d'une odeur piquante et fétide, d'une densité égale à 1,628. Il entre en ébullition à 139°, et distille à cette température sans s'altérer. Sa densité de vapeur est 4,65.

Le soufre, le sélénium et le phosphore se dissolvent dans le protochlorure de soufre.

L'eau décompose peu à peu le protochlorure de soufre ; il se forme de l'acide chlorhydrique et des acides oxygénés du soufre qui se décomposent promptement en acide sulfureux et en soufre.

Préparation.

On prépare le protochlorure de soufre en faisant arriver du chlore bien sec dans une éprouvette, au fond de laquelle se trouve une certaine quantité de fleur de soufre. Avant que tout le soufre soit transformé en protochlorure, on décante le liquide jaune qui s'est produit et on le soumet à la distillation qu'on a soin de ne pas pousser trop loin, pour éviter de volatiliser du soufre. Cette opération a pour but de débarrasser le protochlorure de soufre d'une certaine quantité de soufre non combiné qu'il tient en dissolution.

On peut aussi préparer ce même corps en distillant un mélange de 1 partie de soufre et de 6 parties de protochlorure de mercure, ou 2 parties de protochlorure d'étain.

BICHLORURE DE SOUFRE. SCl.

S	200,00	31,09		⅓ de vol.
Cl.	443,20	68,91		2 vol.
	643,20	100,00	Éq. en vol.	2 vol.

Le bichlorure de soufre a une odeur pénétrante et désagréable, une saveur forte, une couleur d'un rouge grenat foncé ; il est liquide à la température ordinaire et peut cristalliser par le froid. Il répand au contact de l'air des vapeurs épaisses. Sa densité est 1,625 ; celle de sa vapeur est 3,549.

Le bichlorure de soufre se décompose par l'ébullition et dégage du chlore ; cependant l'ébullition du bichlorure de soufre se maintient constante à 64° si l'on fait passer dans le liquide un rapide courant de chlore sec (M. Marchand). Si l'on expose à la radiation solaire un flacon rempli de bichlorure de soufre, ce corps se décompose avec explosion.

Un grand nombre de corps peuvent décomposer le bichlorure de soufre. La plupart des métaux agissent sur ce corps en produisant à la fois des sulfures et des chlorures ; ainsi, lorsqu'on l'agite avec du mercure, la surface du métal se ternit, il se produit un vif dégagement de chaleur, et bientôt, à la place du mercure et du chlorure de soufre, on ne trouve plus qu'une masse grise, qui est un mélange de sulfure et de chlorure de mercure.

Lorsqu'on fait arriver du chlore humide dans un flacon renfermant quelques grammes de chlorure de soufre saturé de chlore et placé dans un mélange réfrigérant, il se forme au bout de quelque temps un dépôt cristallin, incolore, qu'on débarrasse du chlorure de soufre qu'il retient en le soumettant pendant plusieurs heures à l'action d'un courant de chlore sec. Ces cristaux, abandonnés à eux-mêmes pendant plusieurs mois, se transforment sans changer de composition, en un liquide très fluide, à peine coloré en jaune, qui ne se solidifie pas à — 18°, et que l'eau dissout en le transformant en acides sulfurique et chlorhydrique, ce qui permet de l'analyser facilement. La composition de ce corps peut être représentée par la formule $S^2O^3Cl^2$. (M. Millon.)

D'après MM. Fordos et Gélis, le bichlorure de soufre aurait pour formule S^5Cl^5 et correspondrait à l'acide pentathionique S^5O^5. Le bichlorure de soufre se transformerait dans l'eau, à une basse température en acide chlorhydrique et en acide pentathionique : $S^5Cl^5 + 5HO = 4HCl + S^5O^5$.

Préparation.

On prépare le bichlorure de soufre en traitant le soufre ou le protochlorure de soufre par un excès de chlore.

On introduit le protochlorure de soufre dans une éprouvette que l'on entoure de glace ou d'eau froide, et l'on y fait arriver un courant de chlore. Le protochlorure absorbe une grande quantité de chlore et devient rouge en augmentant de volume. Il se forme au fond de ce liquide rouge, ainsi que dans le tube qui conduit le gaz, des cristaux de ce même bichlorure de soufre SCl.

CHLORURE DE SOUFRE INTERMÉDIAIRE. S^4Cl^3.

Le bichlorure de soufre se décompose avec une grande facilité, lorsqu'on le chauffe ; son point d'ébullition s'élève rapidement de 64° à 78°, et reste ensuite stationnaire à cette température.

Le liquide d'un jaune orangé foncé que l'on obtient ainsi paraît être un chlorure de soufre particulier dont la formule est S^4Cl^3. Sa composition permet de le considérer comme une combinaison des deux chlorures précédents : $S^3Cl^3 = S^2Cl + S^2Cl^2$.

CHLORURE DE SOUFRE. SCl^2.

S.	200,00	18,41
Cl^2.	886,40	81,59
	1086,40	100,00

Ce chlorure de soufre, qui correspond par sa composition à l'acide sulfureux, n'existe pas à l'état isolé, mais seulement combiné avec quelques chlorures métalliques, et principalement avec le perchlorure d'étain. Ce dernier composé, découvert par M. H. Rose, a pour formule : $SnCl^2,2SCl^2$.

PERCHLORURE DE SOUFRE. SCl^3.

S.	200,00	13,08
Cl^3.	1329,60	86,92
	1529,60	100,00

La combinaison de chlore et de soufre représentée par la formule SCl^3 est celle qui contient le plus de chlore ; elle correspond à l'acide sulfurique. Le chlorure SCl^3 n'est pas connu à l'état de liberté : il existe dans le composé $SCl^3,5SO^3$ qu'on obtient en mêlant le chlorure SCl avec de l'acide sulfurique de Nordhausen et en distillant le mélange.

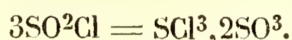
(M. H. Rose.)

Les premiers produits qui se volatilisent sont de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre ; la combinaison $SCl^3,5SO^3$ distille ensuite, et il ne reste bientôt que de l'acide sulfurique monohydraté dans la cornue : la combinaison $SCl^3,5SO^3$, ainsi obtenue, contient un excès d'acide sulfurique que l'on sépare par une seconde distillation.

On peut préparer ce composé d'une autre manière : on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du protochlorure de soufre S^2Cl refroidi dans un mélange de glace et de sel, jusqu'à ce qu'on voie l'acide se condenser sous forme solide. Il se produit une combinaison d'acide sulfurique et de protochlorure de soufre, qui se décompose rapidement à la température de 10°, en dégageant de l'acide sulfureux. En chauffant jusqu'à 100° le résidu de cette décomposition, on volatilise l'acide sulfurique qu'on a employé en excès, ou bien le chlorure S^2Cl, dans le cas où celui-ci est resté en excès. Le point d'ébullition s'élève ensuite jusqu'à 145°, température à laquelle distille la combinaison $SCl^3,5SO^3$ que l'on recueille.

Cette combinaison est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur particulière. Il fume légèrement à l'air. Sa densité est 1,818, et sa densité de vapeur 4,481. Il bout à 145°. L'eau le décompose en produisant de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, ce qui permet de l'analyser très facilement en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent et le soufre à l'état de sulfate de baryte.

M. H. Rose, Berzelius et plusieurs autres chimistes ont considéré la combinaison SO^2Cl (acide chlorosulfurique), dont nous avons parlé à propos de l'acide sulfureux, comme une autre combinaison du chlorure de soufre SCl^3 avec l'acide sulfurique anhydre :



$$3SO^2Cl = SCl^3,2SO^3.$$

D'après cette hypothèse, on a donné à cette combinaison le nom de

biaci-chloride sulfurique, et à la combinaison $SCl^3,5SO^3$ le nom de *quinquaci-chloride sulfurique.*

De même la combinaison SO^2I (acide iodosulfurique) a été représentée par la formule $SI^3,2SO^3$ et a reçu le nom de *biaci-iodide sulfurique.*

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE BROME.

Ces combinaisons ont été jusqu'à présent peu étudiées. En faisant agir du brôme sur de la fleur de soufre, à la température ordinaire, on obtient un liquide brun foncé, oléagineux, fumant, dont l'odeur rappelle celle du chlorure de soufre. Ce liquide n'est pas altéré par l'eau froide; mais l'eau à + 10° le décompose avec une légère explosion en produisant des acides sulfurique, bromhydrique et sulfhydrique.

Lorsqu'on soumet ce liquide à la distillation, le premier tiers du produit distillé paraît être un composé défini S^4Br^3, correspondant au chlorure S^4Cl^3. Ce qui reste dans la cornue est un mélange de cette combinaison et d'un autre bromure. Enfin, lorsque la distillation est achevée, on trouve dans la cornue un résidu visqueux qui contient encore du brôme. (M. H. Rose.)

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC L'IODE.

En chauffant légèrement un mélange de 4 parties d'iode et de 1 partie de soufre, on obtient une masse cristalline, brillante, d'un gris d'acier, qui se décompose à une température un peu plus élevée que celle qui détermine sa formation; l'iode se volatilise et le soufre reste. On obtient cependant une petite quantité d'un sublimé cristallin, qui contient de l'iode et du soufre et dont la composition paraît constante. (M. H. Rose.)

COMBINAISON DU SOUFRE AVEC LE FLUOR.

Ce composé est un liquide volatil, fumant à l'air. On l'obtient en distillant dans un appareil de platine un mélange de soufre et de fluorure de plomb ou de mercure (H. Davy). Dans cette expérience, une partie du soufre se combine avec le métal de l'appareil.

SÉLÉNIUM.

ÉQUIVALENT : Se = 495,28.

Historique.

Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzelius, qui l'a retiré d'un sédiment rouge trouvé dans une chambre de plomb qui avait servi pendant longtemps à fabriquer de l'acide sulfurique avec du soufre de Fahlun (Suède).

Propriétés.

Ce corps est solide, d'un brun rougeâtre foncé, présentant une surface miroitante d'un éclat métallique. Sa cassure est vitreuse et d'un gris de plomb. Sa densité est égale à 4,3. Ces propriétés se rapportent au sélénium fondu et brusquement refroidi ; quand on le laisse revenir lentement à l'état solide, il prend une texture grenue, et sa densité s'élève à 4,8. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il ne s'électrise par le frottement que dans l'air sec. Il est peu dur, rayé par le couteau, cassant comme le verre et facile à pulvériser. Le sélénium brûle difficilement, avec une flamme bleuâtre, en répandant une odeur fétide caractéristique, et en produisant de l'acide sélénieux.

Ce corps présente très peu de tendance à cristalliser. Quand on abandonne au contact de l'air une dissolution de sélénhydrate d'ammoniaque, elle se décompose peu à peu, en se recouvrant d'une pellicule de sélénium qui présente à sa surface inférieure des cristaux d'apparence lamelleuse qui semblent dériver d'un prisme droit à base rectangulaire (M. Frœbel). Le sélénium du commerce est en masses amorphes, sous la forme de petits cylindres ou de médaillons à l'effigie de Berzelius.

Le sélénium se ramollit vers 100° ; si on le laisse refroidir après l'avoir porté à cette température, il reste mou pendant un certain temps et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils. Le sélénium purifié ne fond qu'à 250°. (M. Sacc.)

Le sélénium en poudre est rouge cinabre, soit qu'on obtienne cette poudre par une simple division mécanique du sélénium fondu, soit qu'on la précipite par voie humide. Quand on interpose entre l'œil et la lumière le sélénium en lame mince, il paraît d'un rouge hyacinthe.

Ce corps est insoluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et colore cet acide en vert ; l'eau peut le précipiter de cette dissolution.

Le sélénium entre en ébullition au rouge sombre, et se convertit en une

vapeur jaune moins foncée que celle du soufre. Cette vapeur se condense contre les corps froids en une poudre rouge cinabre (fleurs de sélénium). Cette poudre est très inflammable et se transforme par la combustion en acide sélénieux.

Projeté sur un charbon incandescent, le sélénium répand des fumées rouges dues à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion ; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un composé gazeux mal connu jusqu'à présent, qui exhale une odeur fétide de raifort.

D'après M. Sacc, le sélénium chauffé dans l'air parfaitement sec n'y répand aucune odeur. Ce chimiste attribue à une quantité extrêmement petite d'acide sélénhydrique l'odeur qui se manifeste lorsqu'on projette du sélénium sur un charbon rouge au contact de l'air, qui est toujours humide.

État naturel. — Préparation.

Le sélénium est très peu répandu dans la nature. On le rencontre à l'état de combinaison avec différents métaux, principalement avec le plomb, le cuivre, l'argent et le mercure.

On extrait le sélénium des séléniures naturels, et principalement des minerais sélénifères du Harz, au moyen du procédé suivant :

Le minerai pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique étendu qui lui enlève les carbonates terreux avec lesquels il est mélangé. Le résidu, bien lavé et séché, est mêlé avec son poids de flux noir et calciné au rouge pendant une heure. Il se forme du séléniure de potassium qu'on sépare en lavant à l'eau bouillante la masse refroidie et rapidement pulvérisée. On obtient ainsi une dissolution d'un rouge brun; le résidu insoluble resté sur le filtre retient les métaux (cuivre, plomb, argent) qui étaient combinés avec le sélénium. La dissolution de séléniure de potassium, abandonnée au contact de l'air, s'oxyde peu à peu ; il se forme de la potasse, et le sélénium se réunit en une masse grise qui est lavée avec soin, desséchée et soumise ensuite à la distillation. (M. Wœhler.)

Lorsque le sélénium contient du soufre, on le transforme en séléniate et en sulfate de potasse par la calcination avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse. On dissout la masse calcinée dans l'acide chlorhydrique ; on sature la liqueur d'acide sulfureux gazeux, et on la porte à l'ébullition ; l'acide sélénique est réduit, le sélénium se précipite sous forme de flocons rouges, tandis que le sulfate de potasse reste en dissolution. (M. Wœhler.)

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

OXYDE DE SÉLÉNIUM.

Berzelius a donné le nom d'oxyde de sélénium à un corps gazeux qui se produit lorsqu'on chauffe du sélénium dans l'oxygène sans l'enflammer.

Ce corps a une forte odeur caractéristique de rave pourrie ; il paraît neutre ; ses propriétés sont à peine connues.

ACIDE SÉLÉNIEUX. SeO^2.

Se.	495,28	71,24
O^2.	200,00	28,76
	695,28	100,00

L'acide sélénieux est un corps solide, blanc, très soluble dans l'eau, d'une saveur acide. Il est soluble dans l'alcool. Il cristallise en longues aiguilles ou en prismes volumineux par dissolution ou par sublimation ; lorsqu'on le chauffe, il se volatilise vers 300° sans entrer en fusion ; sa vapeur est faiblement colorée en vert jaunâtre. Il est réduit facilement par les corps avides d'oxygène. Ainsi plusieurs métaux, le fer et le zinc, par exemple, décomposent la dissolution d'acide sélénieux et précipitent le sélénium sous forme d'une poussière rouge cinabre.

On réduit encore facilement l'acide sélénieux en faisant chauffer sa dissolution avec de l'acide sulfureux, ou mieux encore avec du sulfite d'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique. La poudre rouge ainsi obtenue devient noire quand on la chauffe légèrement.

L'acide sulfhydrique décompose l'acide sélénieux en produisant du sulfure de sélénium.

Analyse.

La composition de l'acide sélénieux peut se déduire de l'analyse du sélénite de plomb ou du sélénite d'argent. On peut aussi déterminer la quantité de sélénium que contient un poids d'acide sélénieux qu'on réduit par l'acide sulfureux, ou encore traiter par l'acide azotique un poids connu de sélénium.

Préparation.

L'acide sélénieux, qui correspond à l'acide sulfureux, se produit, soit en chauffant du sélénium dans un excès d'oxygène, soit en traitant à chaud le sélénium par l'acide azotique ou l'eau régale. Le soufre produit, dans ce cas, de l'acide sulfurique.

ACIDE SÉLÉNIQUE. SeO^3,HO.

Se.	495,28	62,28
O^3.	300,00	37,72
	795,28	100,00

L'acide sélénique présente quelque analogie avec l'acide sulfurique ; cependant il n'est pas connu à l'état anhydre. Son hydrate est liquide, d'une consistance huileuse ; il manifeste pour l'eau une affinité qui peut être comparée à celle de l'acide sulfurique monohydraté pour ce liquide. Sa densité est 2,6. Il a une telle affinité pour la baryte, que l'acide sulfurique, malgré son énergie et l'insolubilité du sulfate de baryte, ne décompose pas le séléniate de baryte. L'acide sélénique produit dans son contact avec l'eau autant de chaleur que l'acide sulfurique.

L'acide chlorhydrique le décompose à l'aide de l'ébullition ; il se forme de l'acide sélénieux et il se dégage du chlore ; aussi le mélange des deux acides attaque l'or et le platine, comme l'eau régale. L'acide sélénique seul peut dissoudre l'or, mais non le platine. L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique sont sans action sur l'acide sélénique. Il se décompose, vers 300°, en acide sélénieux et en oxygène.

Analyse.

La composition de l'acide sélénique peut se déduire de l'analyse du séléniate de plomb. On décompose par l'acide sulfhydrique un poids connu de ce corps, que l'on met en suspension dans l'eau. On filtre pour séparer le sulfure de plomb. On dose le sélénium de l'acide sélénique qui reste en dissolution, en le décomposant par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfureux. Le plomb est dosé à l'état de sulfate, en calcinant le sulfure de plomb avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. L'oxygène s'obtient par différence.

Préparation.

L'acide sélénique prend naissance lorsqu'on calcine avec l'azotate de potasse du sélénium, un séléniure ou un sélénite. Il se forme ainsi du séléniate de potasse qu'on dissout dans l'eau et qu'on précipite par l'azotate de plomb.

On obtient l'acide sélénique en décomposant le séléniate de plomb par l'acide sulfurique ou par l'acide sulfhydrique.

COMBINAISON DU SÉLÉNIUM AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE. HSe.

H	12,50	2,46	2 vol.
Se	495,28	97,54	»
	507,78	100,00	Éq. en vol. 2 vol.

Cet acide, dont on doit la découverte à Berzelius, est gazeux, incolore; sa densité est 3,421. Il possède une odeur qui rappelle entièrement celle de l'acide sulfhydrique; il est encore plus vénéneux que ce dernier acide. Lorsqu'on en respire une certaine quantité, il irrite fortement la muqueuse des fosses nasales; le sens de l'odorat est même complétement paralysé et ne revient qu'au bout de plusieurs heures, souvent même au bout de plusieurs jours.

L'acide sélénhydrique est combustible, et laisse en brûlant un dépôt rouge de sélénium.

L'eau dissout une certaine quantité de cet acide. La dissolution exposée à l'air se décompose rapidement; il se forme de l'eau et du sélénium qui se dépose sous la forme d'une poudre rougeâtre.

L'acide sélénhydrique est formé de 97,54 de sélénium et 2,46 d'hydrogène. Sa formule HSe correspond à 2 volumes.

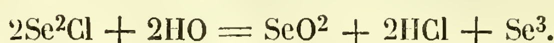
On le prépare en traitant par l'acide chlorhydrique le séléniure de fer ou de potassium.

Le meilleur procédé de préparation consiste à verser dans un petit ballon entièrement rempli d'eau du séléniure de phosphore; on produit ainsi de l'acide phosphorique et de l'acide sélénhydrique qui se dégage.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE CHLORE.

PROTOCHLORURE DE SÉLÉNIUM. Se^2Cl.

Ce composé est un liquide d'un brun orangé très foncé, peu fluide, très volatil, et d'une odeur piquante. Quand on le verse dans l'eau froide, il tombe au fond de ce liquide et se recouvre d'efflorescences rouges ; il se décompose lentement ainsi en donnant de l'acide sélénieux, de l'acide chlorhydrique et du sélénium, comme l'indique l'équation suivante :



$$2Se^2Cl + 2HO = SeO^2 + 2HCl + Se^3.$$

Dans l'eau bouillante, la décomposition est beaucoup plus rapide, de sorte que le chlorure de sélénium paraît se prendre en une masse solide.

Analyse.

On détermine la composition du chlorure de sélénium en décomposant par l'eau un poids connu de ce corps ; on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent; le sélénium est pesé directement lorsqu'on a réduit l'acide sélénieux par un mélange de bisulfite d'ammoniaque et d'acide chlorhydrique.

Préparation.

Le protochlorure de sélénium s'obtient par l'action du chlore sur le sélénium en excès.

BICHLORURE DE SÉLÉNIUM. $SeCl^2$.

Le bichlorure de sélénium est un corps blanc, cristallin, qui se volatilise facilement en donnant des vapeurs jaunes, comme celles de l'acide sélénieux, et que l'on voit se condenser sous forme de cristaux très déliés. Il se dissout dans l'eau sans qu'il se dépose du sélénium :



$$SeCl^2 + 2HO = SeO^2 + 2HCl.$$

L'analyse de ce composé se fait comme celle du protochlorure.

On le prépare en faisant agir un excès de chlore sur du sélénium.

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE BROME ET AVEC L'IODE.

Le brôme se combine directement avec le sélénium; cette réaction est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, et donne un produit solide, d'une couleur jaune orangé, que l'eau dissout sans résidu.

On ne connaît pas encore d'iodure de sélénium.

COMBINAISON DU SÉLÉNIUM AVEC LE FLUOR.

Lorsqu'on chauffe du fluorure de plomb dans un courant de vapeur de sélénium, on obtient du séléniure de plomb et du fluorure de sélénium qui se volatilise et se condense sous forme de cristaux. Ce composé se dissout sans altération dans l'acide fluorhydrique concentré. L'eau le décompose en acide fluorhydrique et en acide sélénieux, en sorte qu'il doit être représenté par la formule $SeFl^2$. (M. Knox.)

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC LE SOUFRE.

Le sélénium et le soufre peuvent être fondus ensemble en toutes proportions; on obtient ainsi des mélanges de couleurs variables et d'apparence homogène.

Le *bisulfure de sélénium*, SeS^2, est un corps solide, rouge jaunâtre, fusible au-dessus de 100°; on peut le distiller sans qu'il s'altère.

Il est facilement décomposé par l'eau régale. Les alcalis caustiques s'emparent du soufre qu'il contient et mettent le sélénium en liberté.

On obtient le bisulfure de sélénium en fondant 1 équivalent de sélénium avec 2 équivalents de soufre ou en précipitant par l'acide sulfhydrique une dissolution d'acide sélénieux. Dans ce cas, il forme une masse cohérente et élastique d'un rouge de feu.

Le *trisulfure de sélénium*, SeS^3, est noir quand il est fondu, transparent et jaune-rouge pendant qu'il se refroidit, rouge et opaque après le refroidissement. Il est moins volatil que le soufre et peut être distillé sans altération.

On l'obtient en fondant 1 équivalent de sélénium avec 3 équivalents de soufre.

TELLURE.

Équivalent : Te = 801,76.

Historique.

Le tellure a été découvert en 1782, par Müller de Reichenstein; seize ans plus tard, Klaproth en fit connaître les principales propriétés et signala sa présence dans plusieurs minéraux.

Propriétés.

Le tellure pourrait être placé à côté des métaux à cause de quelques unes de ses propriétés physiques, telles que sa densité, son éclat; mais il se rapproche beaucoup du soufre et du sélénium par ses propriétés chimiques; il peut, comme eux, se combiner avec l'hydrogène et avec l'oxygène pour former un hydracide et de véritables oxacides; il ne produit pas de bases en s'unissant à l'oxygène.

Le tellure est d'un blanc argentin; il cristallise facilement et paraît être isomorphe avec l'arsenic et l'antimoine. Sa forme primitive est un rhomboèdre de l'angle de 86° 57′. Il est cassant, facile à réduire en poudre; sa densité est 6,2.

Il est à peu près aussi fusible que l'antimoine, il est volatil au rouge vif et peut être distillé dans une cornue de grès; on facilite beaucoup cette distillation en la faisant dans un courant d'hydrogène.

Chauffé à l'air, le tellure prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif.

Le tellure se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxyder, et communique à cet acide une belle couleur rouge purpurine.

Le tellure pulvérulent, obtenu en réduisant l'acide tellurique par l'acide sulfureux, n'est pas oxydé par l'acide azotique concentré et bouillant. (M. Schwarzkopf.)

Chauffé avec une dissolution alcaline, le tellure donne naissance à un tellurure et à un tellurite.

État naturel. — Préparation.

Le tellure est très rare; il a été trouvé d'abord dans quelques mines d'or de la Transylvanie, où il est uni à l'or et à l'argent, et quelquefois

au cuivre et au plomb. On l'a rencontré récemment en combinaison avec le bismuth, à Schemnitz en Hongrie. C'est de ce dernier minerai que l'on extrait le plus facilement le tellure.

Après avoir débarrassé le minerai de sa gangue, on le chauffe au rouge blanc avec un poids égal au sien de carbonate de potasse et de charbon. La masse est reprise par l'eau ; le bismuth et l'excès de charbon restent à l'état insoluble, tandis que le tellure se trouve en dissolution à l'état de tellurure de potassium qui colore la liqueur en rouge vineux ; cette dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer du tellure ; on purifie ce corps par des lavages avec une eau acide, et on le débarrasse par la distillation des traces de métaux avec lesquels il peut être mélangé.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE TELLUREUX. TeO^2.

Te.	801,76	80,04
O^2.	200,00	19,96
	1001,76	100,00

Les propriétés de l'acide tellureux sont variables, suivant que cet acide est anhydre ou hydraté.

L'acide tellureux anhydre est solide, blanc, cristallin, fusible au rouge naissant en un liquide très fluide, d'un jaune foncé. Il se volatilise complétement au rouge vif.

Il est très peu soluble dans l'eau ; sa dissolution ne rougit pas le tournesol. Il est peu soluble dans les acides ; cependant l'acide azotique en dissout une quantité assez considérable quand on traite par cet acide du tellure très divisé. Cette dissolution est précipitée par l'eau ; elle donne de l'acide anhydre ou de l'acide hydraté suivant qu'on opère à chaud ou à froid.

L'acide tellureux anhydre se dissout avec difficulté dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins. La potasse et la soude le dissolvent aisément.

Le charbon réduit avec facilité l'acide tellureux.

L'acide tellureux hydraté est solide, blanc, d'un aspect terreux, très léger. Il se dissout dans l'eau et rougit le tournesol. Cette dissolution laisse déposer à chaud de l'acide tellureux anhydre. Une légère dessiccation suffit pour déshydrater l'acide tellureux.

L'acide tellureux hydraté se dissout dans les acides, surtout dans

l'acide chlorhydrique. Cette dissolution donne un précipité d'acide tellureux hydraté quand on y ajoute de l'eau. La dissolution dans l'acide azotique est la seule qui abandonne de l'acide anhydre soit spontanément, soit par l'action de la chaleur.

L'acide tellureux hydraté se dissout dans les alcalis et dans les carbonates alcalins.

Préparation.

L'acide tellureux anhydre s'obtient en calcinant le tellure au contact de l'air ou bien en traitant ce corps par l'acide azotique ; la dissolution évaporée à chaud laisse déposer des grains cristallins d'acide anhydre.

L'acide hydraté se prépare en décomposant par l'eau le chlorure de tellure, ou en précipitant par l'eau une dissolution récente d'acide tellureux anhydre dans l'acide azotique.

Pour obtenir l'acide hydraté, on peut aussi transformer l'acide anhydre en tellurite de potasse en le fondant avec son poids de carbonate de potasse ; on reprend par l'eau et l'on sature la liqueur par l'acide azotique ; l'acide tellureux se précipite alors à l'état d'hydrate.

ACIDE TELLURIQUE. TeO^3.

Te.	801,76	72,71
O^3.	300,00	27,29
	1101,76	100,00

L'acide tellurique cristallise en gros prismes hexagonaux qui contiennent trois équivalents d'eau.

Il est très soluble dans l'eau, mais il s'y dissout avec lenteur. Cette dissolution possède une saveur métallique ; elle rougit faiblement le tournesol. Elle est précipitée par l'alcool.

Lorsqu'on chauffe l'acide tellurique un peu au-dessus de 100°, il perd successivement toute son eau et prend une couleur jaune orangé. L'acide anhydre est insoluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et dans l'acide azotique bouillant. Il se décompose par la chaleur en acide tellureux et en oxygène.

L'acide sulfhydrique décompose au bout de quelque temps et à l'aide de la chaleur l'acide tellurique en dissolution ; il se dépose sur les parois du vase une couche brillante de trisulfure de tellure.

L'acide tellurique forme avec les bases des tellurates, qui, sous l'influence de la chaleur, sont ramenés à l'état de tellurites.

Préparation.

L'acide tellurique prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution de tellurite de potasse qui contient un excès d'alcali. On combine ensuite l'acide tellurique avec la baryte, et l'on décompose le tellurate de baryte par l'acide sulfurique.

COMBINAISON DU TELLURE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE TELLURHYDRIQUE. HTe.

H	12,50		1,53		2 vol.
Te	801,76		98,47		1 vol. ?
	814,26		100,00	Éq. en vol.	2 vol.

Cet acide est gazeux et présente beaucoup d'analogie avec les acides sulfhydrique et sélénhydrique.

Il est incolore ; son odeur est la même que celle de l'acide sulfhydrique ; sa densité est 5,12. Il rougit le tournesol. Il se dissout dans l'eau ; sa dissolution se décompose au contact de l'air, et donne un dépôt de tellure sous la forme d'un précipité brun.

Le chlore décompose l'acide tellurhydrique en produisant de l'acide chlorhydrique et du tellure.

L'acide tellurhydrique est combustible et laisse en brûlant un dépôt de tellure.

Il est formé de 1 volume de vapeur de tellure et de 2 volumes d'hydrogène, condensés en 2 volumes ; sa formule est HTe. On l'obtient en décomposant par l'acide chlorhydrique le tellurure de potassium ou le tellurure de fer.

L'action de l'air humide sur les acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique suffit pour caractériser ces acides et les faire distinguer les uns des autres.

Ces trois acides sont décomposés par l'air humide et donnent : l'acide sulfhydrique, un dépôt *blanc jaunâtre* de soufre ; l'acide sélénhydrique, un dépôt *rouge cinabre* de sélénium ; l'acide tellurhydrique, un dépôt *brun* de tellure, d'un aspect métallique.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE CHLORE.

Le protochlorure de tellure TeCl est un corps solide, noir, qui ne paraît pas susceptible de cristalliser; réduit en poudre fine, il est d'un jaune verdâtre. Ce corps est très fusible; il se volatilise en donnant une vapeur fortement colorée en jaune. Il attire l'humidité de l'air. L'eau le décompose en formant de l'acide tellureux, de l'acide chlorhydrique et un dépôt de tellure : $(TeCl)^2 + 2HO = TeO^2 + 2HCl + Te$. Le protochlorure de tellure peut être fondu en toutes proportions avec le tellure qui en retient souvent de petites quantités qu'on ne peut lui enlever qu'en le calcinant dans un courant d'hydrogène. On prépare ce composé en distillant un mélange à parties égales de tellure et de bichlorure de tellure.

Le bichlorure de tellure $TeCl^2$ est un corps solide, d'un blanc très pur; il fond à une température peu élevée et prend une couleur jaune de plus en plus foncée jusqu'à son point d'ébullition. Le bichlorure de tellure attire fortement l'humidité de l'air. Il est décomposé par l'eau. On le prépare en soumettant du tellure légèrement chauffé à l'action du chlore en excès; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. On doit prolonger l'action du chlore jusqu'à ce que le produit soit d'un blanc très pur après le refroidissement. Le bichlorure de tellure peut être fondu en toutes proportions avec le protochlorure.

On ne connaît pas de chlorure correspondant à l'acide tellurique.

Les chlorures de tellure peuvent se combiner avec les chlorures métalliques. Les bromures et iodures de tellure forment aussi un grand nombre de combinaisons doubles.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE BROME.

Le protobromure de tellure TeBr est solide, noir, très fusible; il cristallise en aiguilles déliées par sublimation et donne une vapeur violette. Il est décomposé par l'eau. On le prépare en distillant un mélange de tellure et de bibromure de tellure.

Le bibromure de tellure $TeBr^2$ est solide, d'un jaune foncé, très fusible, susceptible de cristalliser en aiguilles par fusion ou par sublimation. Il paraît se dissoudre sans altération dans une petite quantité d'eau; lorsqu'on évapore dans le vide cette dissolution, on obtient une combinaison particulière de bibromure de tellure et d'eau, qui cristallise en tables rhomboïdales d'un rouge rubis foncé; ces cristaux attirent l'humidité de l'air et se liquéfient en quelques instants. On prépare le bibromure de

tellure en faisant agir le tellure sur un excès de brôme que l'on sépare ensuite par distillation. L'opération doit se faire dans un vase entouré de glace, car le brôme et le tellure se combinent en produisant un grand dégagement de chaleur et de lumière.

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC L'IODE.

Le proto-iodure de tellure TeI est solide, noir, fusible et volatil ; il donne des cristaux très déliés par une sublimation ménagée. Quand on le chauffe brusquement, il se décompose en dégageant de l'iode et en laissant un résidu de tellure qui contient encore de l'iode. On le prépare en distillant avec précaution un mélange de tellure et d'iode. Ces deux corps peuvent d'ailleurs être fondus ensemble en toutes proportions.

En faisant digérer de l'acide tellureux réduit en poudre fine avec de l'acide iodhydrique, on obtient une dissolution brune qui laisse déposer des cristaux d'un gris noir qu'on a considérés comme un deuto-iodure de tellure TeI^2. Cet iodure peut se dissoudre dans l'acide iodhydrique liquide, et former avec lui un composé qui cristallise en longs prismes à quatre pans.

COMBINAISON DU TELLURE AVEC LE FLUOR.

On obtient un fluorure de tellure $TeFl^2$ correspondant à l'acide tellureux en dissolvant cet acide dans l'acide fluorhydrique, évaporant la dissolution et soumettant le résidu à la distillation dans un appareil de platine. Il se forme ainsi un sublimé blanc qui se liquéfie promptement en attirant l'humidité de l'air et qui se décompose en présence d'un excès en abandonnant de l'acide tellureux. Ce fluorure peut se combiner avec les fluorures alcalins. (BERZELIUS.)

COMBINAISONS DU TELLURE AVEC LE SOUFRE.

On peut obtenir des mélanges d'apparence homogène en fondant le soufre et le tellure en proportions quelconques. Lorsque le soufre est en grand excès le mélange prend une teinte rouge.

Le *bisulfure de tellure*, TeS^2, correspond à l'acide tellureux ; on l'obtient en précipitant une dissolution de cet acide par l'acide sulfhydrique. Ce

composé est solide, noir ; il se dissout avec difficulté dans les alcalis caustiques. Quand on le soumet à la distillation, le soufre se volatilise et l'on obtient un résidu de tellure.

Le *trisulfure de tellure*, TeS^3, se prépare en décomposant l'acide sélénique par l'acide sulfhydrique ; il se présente sous forme de paillettes brillantes, d'un brun jaune.

COMBINAISON DU TELLURE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le tellure et le sélénium se combinent directement et forment un composé très fusible, volatil, qu'on peut distiller sans qu'il s'altère. Il s'oxyde au contact de l'air, à l'aide de la chaleur, et produit un liquide incolore qui paraît être une combinaison d'acide tellureux et d'acide sélénieux. (Berzelius.)

PHOSPHORE.

ÉQUIVALENT : Ph = 400,00.

Historique.

Le phosphore fut isolé, d'abord par Brandt en 1669, puis par Kunckel. Tous deux retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Schéele signalèrent l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux dans les os, et firent connaître un procédé facile pour en retirer le phosphore.

Propriétés.

Le phosphore est un corps solide, incolore, insipide, d'une odeur faiblement alliacée, d'un aspect corné. Il est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle. $\frac{1}{600}$ de soufre suffit pour le rendre cassant.

La densité du phosphore est 1,77.

Ce corps entre en fusion à 44°,2 (M. Desains), et en ébullition à 290°. Sa densité de vapeur est égale à 4,355. (M. Dumas.)

Le phosphore, après avoir été fondu, peut rester liquide à la température ordinaire et même à quelques degrés au-dessous de zéro. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du phosphore dans de l'eau chaude ; l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes au milieu d'une eau où le thermomètre marque de 12 à 15° ; il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger, et le thermomètre remonte.

Lorsque le phosphore est parfaitement pur, qu'on l'expose à la température de 70° et qu'on le refroidit subitement, il devient noir (M. Thenard). On reconnaît que cette modification est due à un changement moléculaire du phosphore, la coloration disparaissant par la fusion.

De tous les corps simples, le phosphore est celui qui présente, sous le rapport de la couleur et de quelques autres propriétés, les modifications les plus nombreuses.

Lorsqu'on le soumet à la radiation solaire, soit dans le vide, soit dans des gaz qui ne peuvent l'altérer chimiquement, comme l'hydrogène, l'azote, etc., il se colore rapidement en rouge. Cette coloration est due à une transformation isomérique du phosphore ; le phosphore ainsi modifié porte le nom de *phosphore rouge* ou de *phosphore amorphe*. On l'obtient en

quantité considérable en maintenant le phosphore à la température de 230° à 250° dans une atmosphère qui ne puisse l'altérer chimiquement. L'opération se fait aisément dans une cornue remplie d'azote ou d'acide carbonique, et dont le col porte un tube recourbé qui plonge dans du mercure; une partie du phosphore vient se condenser dans le col de la cornue; le reste se transforme, au bout de plusieurs heures, en une masse d'un rouge cochenille qui est un mélange de phosphore ordinaire et de phosphore rouge; on traite ce mélange par le sulfure de carbone qui dissout le phosphore ordinaire et laisse le phosphore amorphe sous forme d'une poudre rouge.

Le phosphore rouge ne devient lumineux dans l'air qu'à la température de 200°; il se conserve à l'air sans altération. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, l'huile de naphte et le protochlorure de phosphore. L'essence de térébenthine et quelques autres liquides en dissolvent une petite quantité à l'aide de l'ébullition.

La densité du phosphore rouge est 1,964 à + 10°, tandis qu'à la même température la densité du phosphore ordinaire est comprise entre 1,826 et 1,840. Comme la densité du phosphore fondu à 45° est 1,88, le phosphore rouge tombe au fond de ce liquide.

Le phosphore amorphe ne fond qu'à 250°; à 260° il repasse à l'état de phosphore ordinaire. Lorsqu'on le maintient pendant plusieurs jours à une température un peu inférieure à 260°, il se change en une masse agrégée, très dure, d'un brun violacé, et qui paraît encore moins altérable que le phosphore rouge.

Le phosphore amorphe possède des affinités beaucoup moins énergiques que celles du phosphore dans son état ordinaire. Ainsi il ne se combine pas avec le soufre en fusion : le phosphore ordinaire produirait une explosion au contact du soufre fondu. (M. Schroetter.)

Le phosphore perd sa transparence dans l'eau; il devient rapidement jaune et opaque. Lorsqu'on le conserve pendant longtemps dans ce liquide, il se recouvre d'une couche épaisse d'une substance d'un blanc jaunâtre, qui paraît être du phosphore dans un état moléculaire particulier, et quelquefois aussi une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore. (Pelouze.)

Le phosphore maintenu en fusion sous l'eau, dans un flacon bouché, à la température de 40°, se recouvre d'une pellicule de phosphore blanc qu'on peut faire éclater et détacher du phosphore liquide en le touchant avec un fil de fer bien décapé. Ce phosphore blanc est mou comme la cire; il fume à l'air et luit dans l'obscurité; il laisse dégager dans le vide toute son eau d'interposition et ne change pas de propriétés (M. H. Rose). Il repasse à l'état de phosphore ordinaire par la fusion à 43°. Si on le fait fondre dans une dissolution alcoolique de potasse contenant 20 pour 100 d'eau, puis qu'on remplace cette dissolution par de l'eau à 0°, il reprend

l'état solide et devient blanc et cassant; on peut le réduire sous l'eau en une poudre cristalline. Mais si l'on remplace la liqueur alcaline par de l'eau à 15°, le phosphore conserve l'état liquide pendant très longtemps; il se solidifie instantanément quand on le touche avec une tige de fer; si on l'a divisé en globules par l'agitation et qu'on touche un seul de ces globules, tous les autres se solidifient (M. Bœttger). La présence de l'air dans l'eau paraît exercer de l'influence sur la formation du phosphore blanc; du phosphore conservé dans de l'eau privée d'air et renfermé dans un tube scellé à la lampe, ne change point d'aspect, même au bout d'un mois (M. Cagniard-Latour).

Lorsqu'on chauffe du phosphore avec de l'eau à la température de 250° dans un tube fermé aux deux bouts, on obtient de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable; l'eau peut donc être décomposée par le phosphore à une température peu élevée. (M. Schrœtter.)

Le phosphore ne cristallise pas par fusion, mais sa dissolution dans une huile essentielle, dans le sulfure de carbone ou dans le sulfure de phosphore, laisse déposer des dodécaèdres rhomboïdaux appartenant au système régulier.

Le meilleur dissolvant du phosphore est le sulfure de carbone, qui en prend des quantités considérables. Cette dissolution ne doit être maniée qu'avec précaution, car en s'évaporant sur une grande surface elle abandonne du phosphore très divisé qui s'enflamme spontanément. Ainsi, une feuille de papier imprégnée de cette dissolution prend feu aussitôt que le sulfure de carbone s'est vaporisé. Il se forme souvent un dépôt rouge dans une dissolution de phosphore, faite dans le sulfure de carbone, et qu'on laisse exposée à l'action de la lumière.

On peut réduire le phosphore en poudre en l'introduisant dans un flacon contenant de l'eau chaude, et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau se soit refroidie; le phosphore se divise en gouttelettes qui se réduisent en poudre en prenant l'état solide. On réduit très facilement le phosphore en poudre fine, en le faisant fondre et en l'agitant avec une dissolution d'urée. (M. Bœttger.)

La propriété que possède le phosphore d'être lumineux dans l'obscurité lui a fait donner son nom qui est tiré de deux mots grecs, φῶς, lumière, φέρω, je porte. Des figures ou des lettres tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité paraissent lumineuses, et sont, comme on dit, phosphorescentes.

On a considéré généralement la phosphorescence du phosphore comme le résultat de la combinaison lente de ce corps avec l'oxygène. Cette opinion a été rejetée par Berzelius, qui a démontré que le phosphore luit dans les gaz azote et hydrogène débarrassés d'oxygène, et même dans le vide barométrique; la phosphorescence continue jusqu'à ce que l'espace où elle se produit soit saturé de vapeur de phosphore.

La phosphorescence est donc, d'après Berzelius, un phénomène lumineux qui accompagne la vaporisation du phosphore, mais qui ne résulte pas de son oxydation. Des expériences récentes confirment ces idées de Berzelius. (M. Marchand.)

L'eau dans laquelle on a conservé le phosphore luit aussi dans l'obscurité. Lorsqu'on l'agite, elle répand des lueurs de peu de durée.

Plusieurs corps peuvent empêcher le phosphore de luire dans l'obscurité ; les corps auxquels on a reconnu cette propriété sont les suivants : chlore, acide sulfureux, acide sulfhydrique, sulfure de carbone, hydrogène bicarboné, alcool, éther, essence de térébenthine, naphte, créosote, eupione. On doit remarquer que le brôme ne se trouve point dans cette catégorie.

Le phosphore luit beaucoup plus fortement dans l'air raréfié que dans l'air à la pression ordinaire. Il ne commence à luire dans l'oxygène pur qu'à une température supérieure à 20°.

Néanmoins, la cause de la phosphorescence du phosphore est encore contestée ; on a fait connaître récemment quelques expériences qui tendraient à prouver que la phosphorescence du phosphore est due, comme on le pensait autrefois, à un phénomène d'oxydation lente, et que le phosphore ne luit pas dans le vide barométrique ou dans les gaz complétement dépouillés d'air atmosphérique. (M. Fischer.)

Le phosphore est un des corps qui ont le plus d'affinité pour l'oxygène ; il suffit d'une faible élévation de température pour le faire brûler au contact de l'air : aussi sa distillation demande-t-elle des soins particuliers.

On ne saurait se servir, pour distiller le phosphore, d'un appareil ordinaire de distillation, qui pourrait se briser au moment de l'inflammation du phosphore, et exposer l'opérateur à des projections de phosphore en combustion.

Cette opération s'exécute sans danger dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée, dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé et portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge dans un vase rempli d'eau. Lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par de l'hydrogène, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et le phosphore distille rapidement.

On emploie aussi l'appareil suivant pour distiller de petites quantités de phosphore (pl. VI, fig. 3).

BCD représente un tube de verre dont l'extrémité fermée B contient du phosphore, et l'extrémité D, qui est ouverte, plonge, de quelques millimètres seulement, dans un verre rempli d'eau, afin qu'en cas d'absorption la petite quantité d'eau qui monterait dans le tube ne puisse arriver jusqu'à la partie B, qui, une fois chauffée, se briserait au contact de l'eau froide.

On chauffe le phosphore placé en B au moyen d'une lampe à alcool A ; une petite quantité de phosphore se combine avec l'oxygène de l'air contenu dans le tube ; bientôt il ne reste plus que de l'azote dans l'appareil. On continue l'action de la chaleur; le phosphore distille alors rapidement et se condense dans la partie C du tube.

Le phosphore se combine à la température ordinaire avec l'oxygène. Un bâton de phosphore abandonné à l'air pendant quelque temps répand des fumées blanches dues à la formation d'un acide particulier, qui a reçu le nom d'*acide phosphatique*.

La chaleur qui se développe pendant la formation de cet acide est assez considérable pour déterminer au bout de quelque temps l'inflammation du phosphore. Pour conserver le phosphore, il faut donc le préserver du contact de l'air en le recouvrant d'eau.

Le plus léger frottement suffit pour déterminer la combustion du phosphore ; aussi faut-il toujours le manier sous l'eau. Les brûlures produites par le phosphore sont dangereuses et d'une cicatrisation fort longue, parce que le phosphore laisse dans la plaie un acide très corrosif (l'acide phosphorique), qui est le résultat de sa combustion vive. Le phosphore s'enflamme, sous la pression ordinaire, à la température de 75°, et brûle avec une flamme très brillante.

Le phosphore produit en brûlant dans l'air, et surtout dans l'oxygène pur, une température très élevée, et une lumière si vive que les yeux ont peine à en supporter l'éclat; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement en plongeant dans un flacon de 4 à 5 litres de capacité rempli d'oxygène, un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un morceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un fer chaud ou une allumette. (Voy. *Oxygène*.)

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complétement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès ; il se produit presque toujours une petite quantité d'oxyde rouge de phosphore, qui est préservé de l'action de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxygène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si l'on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxygène pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxygène, pourvu que la température ne s'élève pas au-dessus de 27° ; mais si l'on diminue la pression, ou qu'on introduise dans l'oxygène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt et l'oxygène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

L'acide azotique agit très faiblement à froid sur le phosphore ; mais

sous l'influence de la chaleur il le transforme promptement en acide phosphorique en dégageant des vapeurs rutilantes.

Le phosphore forme trois combinaisons avec l'hydrogène, mais ce gaz n'exerce pas d'action directe sur lui.

Il s'unit directement au chlore, au brôme, à l'iode et au soufre.

Le phosphore est quelquefois altéré par une petite quantité d'arsenic. Ce cas, d'ailleurs assez rare, se présente lorsque l'acide sulfurique employé à l'extraction du phosphore a été fabriqué avec des pyrites arsenicales. La couleur jaune verdâtre que prend le phosphore peu de temps après sa préparation, doit être attribuée à la présence de l'arsenic. Lorsque le phosphore arsénifère a séjourné quelque temps dans l'eau, il se recouvre d'une pellicule brune ; si l'on recueille cette pellicule et qu'on la traite par l'éther, on obtient un résidu insoluble de phosphure d'arsenic. (M. Dupasquier.)

Le phosphore conservé dans une eau qui contient des traces de sels de cuivre en dissolution prend une teinte noirâtre.

Préparation du phosphore dans les laboratoires.

On retire généralement le phosphore du phosphate de chaux contenu dans les os des animaux ; les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux basique, et d'une substance animale qui sert à préparer de la gélatine.

Avant de décrire la fabrication du phosphore dans les usines, nous dirons comment on peut préparer ce corps dans les laboratoires.

On soumet d'abord les os à la calcination au contact de l'air pour détruire la matière animale qu'ils contiennent.

Les os, après la calcination, devenus blancs et très friables, contiennent environ 87 parties de phosphate de chaux, 10 parties de carbonate de chaux et une petite quantité d'autres sels. On les réduit en une poudre très fine, dont on prend environ 6 parties qu'on réduit avec de l'eau en une bouillie très liquide, à laquelle on ajoute peu à peu 4 à 5 parties d'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, à l'aide de l'ébullition, change le carbonate de chaux en sulfate de chaux en dégageant de l'acide carbonique, s'empare en même temps d'une partie de la chaux du sous-phosphate, et le transforme en un phosphate acide de chaux. Ce dernier sel est très soluble dans l'eau, tandis que le sulfate de chaux (plâtre) est à peine soluble ; en traitant donc la masse par l'eau on dissout le phosphate acide de chaux, et le sulfate de chaux se précipite.

Les eaux qui tiennent le phosphate acide de chaux en dissolution sont évaporées dans une capsule de porcelaine ou dans des chaudières de cui-

vre, quand on opère en grand : pendant cette évaporation, la plus grande partie du sulfate de chaux tenu en dissolution se dépose ; on enlève ce sel avec soin, et l'on obtient un liquide sirupeux qui est une dissolution de phosphate acide de chaux presque pur.

Ce liquide est mélangé intimement avec le quart de son poids de charbon de bois en poudre, et desséché jusqu'au rouge naissant dans une bassine de fonte. On n'arrête cette dessiccation que lorsque la masse commence à dégager quelques vapeurs de phosphore.

On l'introduit alors dans une cornue de grès recouverte d'une couche d'un lut argileux très réfractaire (pl. VI, fig. 5).

A est la cornue de grès remplie du mélange jusqu'aux trois quarts de son volume; elle communique au moyen d'une allonge de cuivre C avec un grand bocal B à moitié rempli d'eau, et qui porte un tube T destiné à donner issue aux gaz : la cornue est portée à une température d'un rouge vif, et le phosphore se condense dans le flacon B.

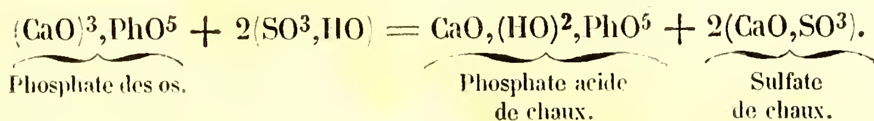
On peut encore préparer le phosphore dans les laboratoires, en se conformant aux indications suivantes (pl. VI, fig. 6).

On évapore presque à sec 50 à 60 grammes de phosphate acide de chaux, et on le mêle avec 25 grammes de charbon de bois tamisé. On dessèche complétement le mélange, et on l'introduit dans une cornue de grès A, que l'on chauffe fortement dans un fourneau à réverbère. Le tube B, destiné à recueillir le phosphore, doit être continuellement refroidi par un courant d'eau. Le gaz qui vient se rendre dans l'éprouvette C indique la marche de l'opération; elle est terminée lorsque le dégagement de gaz est tout à fait nul : elle dure en général deux ou trois heures.

On trouve dans le tube condensateur 5 à 6 grammes de phosphore brut.

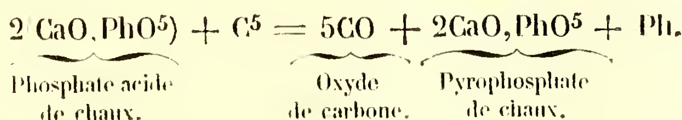
Nous donnerons maintenant la théorie de la préparation du phosphore.

Le phosphate de chaux contenu dans les os a pour formule $(CaO)^3$, PhO^5 ; traité par l'acide sulfurique, ce sel se transforme en phosphate acide de chaux et en sulfate de chaux presque insoluble dans l'eau :



$$\underbrace{(CaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + 2(SO^3,HO) = \underbrace{CaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + \underbrace{2(CaO,SO^3)}_{\text{Sulfate de chaux.}}.$$

Le phosphate acide de chaux calciné avec un excès de charbon se change en pyrophosphate de chaux $(CaO)^2,PhO^5$, qui est indécomposable par le charbon, en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise :



$$\underbrace{2(CaO,PhO^5)}_{\text{Phosphate acide de chaux.}} + C^5 = \underbrace{5CO}_{\text{Oxyde de carbone.}} + \underbrace{2CaO,PhO^5}_{\text{Pyrophosphate de chaux.}} + Ph.$$

Au lieu de décomposer le phosphate acide de chaux par le charbon, on opère souvent sur l'acide phosphorique, ou tout au moins sur un mélange de cet acide et de phosphate acide de chaux.

Les os calcinés peuvent céder à l'acide sulfurique la totalité de la chaux qu'ils contiennent, quand on les met en contact avec un grand excès de cet acide. On traite donc les os calcinés à blanc par une quantité d'acide sulfurique plus considérable que dans le procédé ordinaire ; on obtient alors de l'acide phosphorique mêlé de phosphate acide de chaux ; et c'est ce mélange qu'on décompose par le charbon, comme il a été dit précédemment. L'acide phosphorique étant peu volatil, la plus grande partie de cet acide est décomposée par le charbon : il n'en passe à la distillation qu'une très faible quantité.

On peut employer aussi la méthode suivante pour préparer le phosphore. On porte à une température très élevée, dans des cylindres d'argile réfractaire munis de récipients convenables, un mélange intime de noir animal, de sable quarzeux et de charbon en poudre. L'acide phosphorique est déplacé par la silice et réduit ensuite par le charbon ; il se forme du silicate de chaux, de l'oxyde de carbone et du phosphore qui distille. (M. Woehler.)

Préparation du phosphore en grand.

Les os sont calcinés à blanc dans des fours coulants analogues à ceux qui servent pour la fabrication de la chaux. On peut employer, pour la préparation du phosphore, les os d'où l'on a retiré de la gélatine par un traitement dans une chaudière autoclave.

Les os calcinés sont réduits en poudre sous des meules verticales.

On verse dans un cuvier de bois, doublé de plomb, 100 litres d'eau bouillante, auxquels on ajoute 80 kilogrammes d'acide sulfurique à 50° et 80 kilogrammes de poudre d'os tamisée. Cette addition doit être faite à quatre reprises différentes, à cause de l'effervescence due au dégagement d'acide carbonique. On maintient le mélange à une température suffisamment élevée et on l'agite de temps en temps pendant vingt-quatre heures ; on laisse ensuite reposer et l'on soutire le liquide clair. Les dépôts imprégnés de phosphate acide de chaux sont soumis à des lessivages méthodiques ; on évapore les eaux de lavage jusqu'à ce que le sulfate de chaux se dépose ; on filtre et l'on continue l'évaporation jusqu'à consistance sirupeuse.

Le phosphate acide de chaux est alors mêlé avec du charbon de bois en poudre et desséché jusqu'au rouge sombre dans une chaudière de fonte. Pendant cette opération la masse est brassée continuellement ; il se dégage beaucoup d'acide sulfureux provenant de l'action du charbon sur l'acide sulfurique en excès ; ce gaz doit être entraîné dans une hotte munie d'un tirage très actif.

On introduit le mélange de charbon et de phosphate acide de chaux dans des cornues de grès lutées avec de l'argile réfractaire. Chacune de ces cornues peut contenir 18 à 20 kilogrammes de mélange.

Les cornues sont placées dans des fours à distiller ; chaque four contient 8 à 10 cornues disposées sur deux rangées, dans des niches d'une capacité un peu plus grande que celle des cornues qu'elles doivent recevoir, pour que la flamme puisse circuler librement autour des cornues.

Le feu est allumé à l'une des extrémités du four, et se porte sous la panse des cornues au moyen d'un carneau qui traverse le fourneau dans toute sa longueur. Au sommet de chaque niche est pratiquée une ouverture munie d'un registre qui permet de régler le tirage sous chaque cornue.

Les cornues communiquent avec les récipients par des allonges de cuivre semblables à celle que nous avons décrite précédemment. Elles sont d'abord chauffées lentement et portées ensuite à une température d'un rouge vif qui doit être soutenue pendant quarante-huit ou cin uante heures.

On est souvent obligé de dégager pendant l'opération les allonges métalliques qui sont obstruées par le phosphore qui se condense.

L'opération, conduite avec soin, doit donner environ 90 grammes de phosphore par kilogramme de phosphate. Les cornues ne peuvent servir qu'une fois.

Purification du phosphore.

Le phosphore obtenu par les méthodes que nous venons d'indi uer n'est pas encore à l'état de pureté, il contient du charbon et d'autres corps qu'il a entraînés en se volatilisant.

On le purifie en le faisant fondre dans l'eau chaude et le mélangeant avec du noir d'os en poudre, qui le décolore ; on l'enlève ensuite avec une cuiller, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pains. Pour le débarrasser du noir qu'il retient, on le met dans une peau de chamois ; on en fait un nouet bien solide que l'on plonge dans une terrine d'eau presque bouillante. En comprimant le nouet au moyen de pinces, le phosphore fondu passe à travers les pores de la peau.

On a perfectionné récemment l'épuration du phosphore brut en le faisant filtrer à chaud d'abord sur une couche de noir animal, puis sur une peau de chamois étendue sur une plaque métallique percée de trous. Ces deux filtrations s'opèrent dans des vases remplis d'eau et chauffés au bain-marie. Pour forcer le phosphore à traverser la peau de chamois, on exerce une pression sur l'eau qui le recouvre au moyen d'une pompe foulante.

Le phosphore contient souvent de l'oxyde de phosphore interposé, ce

qui le rend rougeâtre et opaque; on peut le rendre incolore en le faisant fondre et en l'agitant avec une dissolution de bichromate de potasse à laquelle on ajoute de l'acide sulfurique. L'oxyde de phosphore est ainsi transformé en acide phosphorique. (M. Wœhler.)

Quand on emploie pour la préparation du phosphore de l'acide sulfurique qui contient de l'arsenic ou de l'antimoine, ces deux corps se retrouvent dans le phosphore ; on en constate la présence en traitant le phosphore par l'acide azotique et faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'acide phosphorique ainsi obtenue ; il se forme un précipité jaune de sulfure d'antimoine ou de sulfure d'arsenic.

Le phosphore est livré au commerce sous la forme de bâtons de quelques millimètres de diamètre. On forme ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau chaude et en plongeant dans le phosphore fondu un tube de verre légèrement conique, dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore liquide. On doit laisser dans le tube une couche d'eau destinée à recouvrir le phosphore, et à empêcher que le phosphore fondu ne pénètre dans la bouche de l'opérateur ; on ferme alors avec le doigt le tube que l'on porte dans l'eau froide ; on retire ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse. Ces bâtons à l'usage du commerce sont conservés dans l'eau.

On peut également former des bâtons de phosphore en remplissant de phosphore fondu des tubes de verre plongés dans l'eau tiède, que l'on refroidit ensuite avec de l'eau froide.

Usages du phosphore.

La fabrication du phosphore a pris une assez grande extension dans ces dernières années, et son prix, jadis si élevé, n'est plus aujourdhui que de 7 ou 8 francs le kilogramme.

Le phosphore est principalement employé dans la fabrication des allumettes chimiques, et dans les laboratoires de chimie pour faire des analyses d'air et préparer les phosphures, l'acide phosphorique, etc.

La fabrication des allumettes emploie environ 36000 kilogrammes de phosphore par an ; les autres applications en consomment à peine 100 kilogrammes.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE

Le phosphore produit, en s'unissant à l'oxygène, les composés suivants :

Acide phosphorique.	PhO^5;
Acide phosphoreux	PhO^3;
Acide hypophosphoreux.	PhO;
Acide phosphatique.	$Ph^3O^{13} = PhO^3,2PhO^5$;
Oxyde de phosphore	Ph^2O.

ACIDE PHOSPHORIQUE. PhO^5.

Ph.	400,00	44,44
O^5.	500,00	55,56
	900,00	100,00

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

L'acide phosphorique anhydre est solide, blanc ; il se présente ordinairement sous forme de flocons très légers et déliquescents. Il se volatilise à une température blanche sans éprouver de décomposition ; comme son point de volatilisation est très élevé, il peut, sous l'influence de la chaleur, déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons. Il est décomposé par le charbon au rouge vif ; il se forme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et du phosphore.

L'acide phosphorique est extrêmement avide d'eau ; il s'hydrate, au contact de ce liquide, en faisant entendre un bruit comparable à celui d'un fer rouge qu'on y plongerait. Chauffé avec l'acide sulfurique ordinaire, il le déshydrate et produit de l'acide sulfurique anhydre.

Cette grande affinité pour l'eau fait souvent employer l'acide phosphorique pour dessécher les gaz; cet acide sert aussi, dans les recherches de chimie, à déshydrater certaines substances organiques, et à déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène qu'elles contiennent pour former de l'eau dont l'acide phosphorique s'empare.

Préparation.

On obtient l'acide phosphorique anhydre, en faisant brûler du phosphore dans de l'air privé d'humidité. On introduit un morceau de phosphore enflammé sous une cloche contenant de l'air desséché au moyen de frag

ments de chaux qu'on y a laissés séjourner. L'expérience doit être faite sur une cuve à mercure. Ce liquide monte dans la cloche, à mesure que la combustion continue et remplace l'oxygène qui est absorbé par le phosphore. On voit se déposer, sur les parois de la cloche, des flocons lanugineux d'acide phosphorique anhydre. La quantité d'acide phosphorique qui se produit dans l'expérience précédente, dépend de la capacité de la cloche, et, par conséquent, de la quantité d'oxygène qui s'y trouve ; lorsque ce gaz est absorbé, le phosphore s'éteint.

On a cherché à rendre cette opération continue, en faisant brûler du phosphore dans un courant d'air sec. L'appareil suivant, que l'on doit à M. Delalande, est généralement employé dans les laboratoires (pl. XIII, fig. 6) : il consiste en un ballon B à trois tubulures. La tubulure E communique avec une série de tubes ou de flacons contenant du chlorure de calcium et de l'acide sulfurique destinés à dessécher l'air. La tubulure F porte un large tube de verre G, à l'extrémité duquel se trouve suspendue une capsule où l'on fait brûler le phosphore. La tubulure H communique avec un flacon portant, à l'une de ses tubulures I, un tube de cuivre D, qui peut être chauffé avec de l'esprit-de-vin ou du charbon, et qui détermine un courant d'air dans l'appareil.

On commence par introduire du phosphore dans la capsule au moyen du tube de verre G ; on enflamme le phosphore avec une tige de fer rouge ; la circulation de l'air s'établit dans l'appareil, et l'on voit bientôt le ballon se remplir de flocons d'acide phosphorique anhydre.

On jette de temps en temps de petits morceaux de phosphore par le tube G, en ayant soin de fermer l'ouverture de ce tube par un bouchon dès que le phosphore est introduit, afin d'éviter l'accès de l'air humide dans l'intérieur du ballon.

Dans cet appareil le tirage est toujours insuffisant, et l'on doit de temps en temps déterminer un courant d'air plus rapide en faisant communiquer le tube aspirateur avec le bec d'un soufflet.

Action de l'eau et de la chaleur sur l'acide phosphorique.

Les phénomènes qui résultent de l'action de l'eau sur l'acide phosphorique se rattachent à la découverte de l'isomérie, et constituent un des points les plus intéressants des théories chimiques.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais que l'acide phosphorique, après avoir été calciné, forme dans l'albumine des flocons blancs et abondants et la coagule avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu, en outre, qu'une dissolution d'acide phosphorique calciné, abandonnée à elle-même, perd la proprieté de précipiter l'albumine, et peut reprendre cette propriété après une nouvelle calcination.

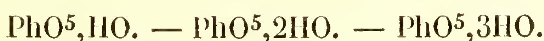
Clarke, chimiste anglais, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge. Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc, formés dans les sels d'argent par les phosphates, avaient la même composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes.

L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très précises faites antérieurement par M. Chevreul, et qui démontrent que l'albumine coagulée par la chaleur et l'albumine évaporée dans le vide ont la même composition, tout en présentant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clarke, qui avaient fait naître l'idée de l'isomérie, étaient inexactes. M. Graham démontra, par des expériences rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude n'ont pas la même composition avant et après la calcination, et que la différence de leur action sur l'albumine ou sur les sels d'argent s'explique naturellement, puisque leur composition n'est pas la même.

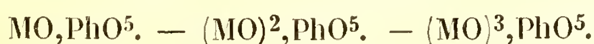
M. Graham fit paraître alors, sur les hydrates que forme l'acide phosphorique, un travail remarquable, dont nous allons présenter les principaux résultats.

Il existe trois combinaisons de l'eau avec l'acide phosphorique :



$$PhO^5,HO. — PhO^5,2HO. — PhO^5,3HO.$$

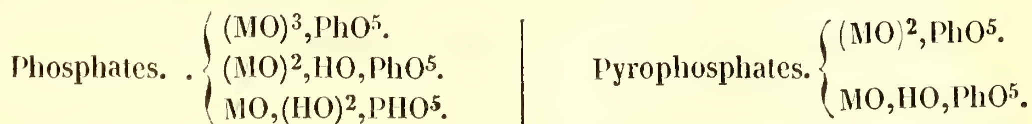
Ces trois hydrates sont caractérisés surtout par des capacités de saturation différentes, et représentées pour chacun par le nombre d'équivalents d'eau qu'il renferme ; ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :



$$MO,PhO^5. — (MO)^2,PhO^5. — (MO)^3,PhO^5.$$

Le premier hydrate a été nommé *acide métaphosphorique ;* le second, *acide pyrophosphorique*, et le troisième, *acide phosphorique*.

Ces acides ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de bases qu'ils contiennent d'équivalents d'eau ; toutefois ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir dans ce cas le même rôle qu'un oxyde métallique. Ainsi les phosphates et les pyrophosphates sont représentés par les formules suivantes, M indiquant d'une manière générale un équivalent de métal :



Phosphates. . $\begin{cases} (MO)^3,PhO^5. \\ (MO)^2,HO,PhO^5. \\ MO,(HO)^2,PHO^5. \end{cases}$ | Pyrophosphates. $\begin{cases} (MO)^2,PhO^5. \\ MO,HO,PhO^5. \end{cases}$

Les considérations précédentes ont été développées par M. Liebig, et

étendues par cet illustre chimiste à un grand nombre d'acides organiques.

Pendant longtemps, les sels qu'on appelait *sels neutres* étaient regardés comme formés de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de base. Cette règle n'est plus applicable à tous les sels, puisqu'un phosphate neutre contient 3 équivalents de base, et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en *acides monobasiques*, *bibasiques* ou *tribasiques*, suivant qu'ils s'unissent à 1, 2 ou 3 équivalents de base pour former des sels neutres.

D'après ces définitions, l'acide métaphosphorique est un acide monobasique, l'acide pyrophosphorique est bibasique, et l'acide phosphorique tribasique.

On peut expliquer, d'après ce qui précède, les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par l'action de la chaleur.

En effet, l'acide phosphorique, qui ne précipite pas l'albumine, a pour composition $PhO^5,3HO$; lorsqu'on le calcine, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en PhO^5,HO (acide métaphosphorique), qui est un nouvel acide ayant la propriété de précipiter l'albumine. Ce dernier acide se changeant par l'action prolongée de l'eau en acide phosphorique $PhO^5,3HO$, on conçoit qu'il cesse, au bout d'un certain temps, de coaguler l'albumine.

On comprend aussi les changements que subit le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : en effet, le phosphate de soude, qui précipite l'azotate d'argent en jaune, a pour formule, quand il a été desséché, $(NaO)^2,HO,PhO^5$: dans ce sel, l'équivalent d'eau HO peut être assimilé à un troisième équivalent de base NaO. Sa réaction sur l'azotate d'argent est exprimée par l'équation suivante :



$$(NaO)^2,HO,PhO^5 + 3(AgO,AzO^5) = (AgO)^3,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5) + AzO^5,HO.$$

On voit que, dans ce cas, 1 équivalent d'acide azotique se trouve mis en liberté; aussi la liqueur, qui était d'abord alcaline, devient acide après la précipitation.

Lorsqu'on calcine le phosphate de soude, on lui fait perdre 1 équivalent d'eau, et on le transforme en pyrophosphate de soude $(NaO)^2,PhO^5$. L'acide pyrophosphorique étant un acide différent de l'acide phosphorique, qui ne prend que 2 équivalents de base pour former des sels neutres, on conçoit qu'un pyrophosphate puisse produire un précipité blanc dans l'azotate d'argent, tandis que ce dernier sel est précipité en jaune par un phosphate.

Dans la réaction du pyrophosphate de soude sur l'azotate d'argent, la liqueur reste neutre :



$$(NaO)^2,PhO^5 + 2(AgO,AzO^5) = (AgO)^2,PhO^5 + 2(NaO,AzO^5).$$

On voit donc, en résumé, que les modifications que la chaleur fait éprouver à l'acide phosphorique et aux phosphates sont dues à un changement réel dans l'état d'hydratation de ces corps.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5,HO.

Des expériences récentes semblent démontrer l'existence de cinq modifications isomériques de l'acide métaphosphorique, auxquelles on a donné les noms suivants :

Acide monométaphosphorique. . . . . PhO^5, HO;
Acide dimétaphosphorique. . . . . $2PhO^5,2HO$;
Acide trimétaphosphorique. . . . . $3PhO^5,3HO$;
Acide tétramétaphosphorique. . . . . $4PhO^5,4HO$;
Acide hexamétaphosphorique . . . . $6PhO^5,6HO$.

Toutes ces variétés possèdent la même capacité de saturation ; elles précipitent la dissolution d'albumine, ce qui les distingue des acides phosphorique et pyrophosphorique. Les différents métaphosphates ne précipitent l'albumine qu'en présence de l'acide acétique.

L'*acide monométaphosphorique* prend naissance lorsqu'on chauffe à 250° le dimétaphosphate d'ammoniaque, ou quand on calcine un mélange à équivalents égaux d'acide phosphorique et de potasse. On peut remplacer la potasse par le chlorate de potasse. On obtient ainsi du monométaphosphate de potasse. Les sels de baryte, de strontiane et de chaux se préparent en dissolvant les carbonates de ces bases dans un excès d'acide phosphorique ; les sels d'alumine et de chrôme s'obtiennent en dissolvant l'alumine et le sesqui-oxyde de chrôme dans l'acide phosphorique ; les sels de fer, de cobalt, de nickel, de manganèse, de cuivre, se préparent en précipitant les chlorures ou les sulfates de ces métaux par l'acide phosphorique étendu. Dans tous les cas, la liqueur étant évaporée jusqu'à 316°, le monométaphosphate se dépose sous forme d'une poudre amorphe. Tous les sels formés par cette variété de l'acide métaphosphorique, même les sels alcalins, sont insolubles dans l'eau ; mais ils se dissolvent dans les acides et surtout dans l'acide sulfurique concentré. L'acide monométaphosphorique ne peut être isolé qu'incomplétement en décomposant le sel de cuivre par l'acide sulfhydrique. (M. MADDRELL.)

L'*acide dimétaphosphorique* se produit quand on chauffe un mélange d'acide phosphorique ordinaire et d'oxyde de cuivre, de zinc ou de manganèse. Le dimétaphosphate de cuivre sert à préparer tous les autres sels ; on l'obtient en chauffant jusqu'à 350° une dissolution d'acide phosphorique et de l'oxyde de cuivre mélangés dans le rapport $5PhO^5 : 4CuO$. Ce sel se présente sous la forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, soluble à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique et dans l'am-

moniaque. Les dimétaphosphates alcalins sont solubles dans l'eau ; ils peuvent cristalliser ; l'action de la chaleur les transforme en sels insolubles. L'acide dimétaphosphorique a beaucoup de tendance à former des sels solubles : ainsi on connaît un sel double de potasse et de soude représenté par $2PhO^5 + (NaO,KO),2HO$; un sel double d'ammoniaque et d'oxyde de plomb $2PhO^5 + PbO,AzH^3,HO$, etc. (M. Fleitmann.)

Les trois autres modifications de l'acide métaphosphorique prennent naissance quand on fait agir l'acide phosphorique ordinaire sur la soude, à des températures différentes.

L'*acide trimétaphosphorique* se produit quand on fait fondre un mélange à équivalents égaux de soude et d'acide phosphorique ordinaire ; en laissant refroidir lentement la masse, il se dépose des cristaux qui contiennent de l'acide trimétaphosphorique.

L'*acide tétramétaphosphorique* se forme quand on calcine de l'acide phosphorique ordinaire avec un mélange à équivalents égaux de soude et d'oxyde de cuivre, ou avec les oxydes de plomb, de bismuth, de cadmium.

L'*acide hexamétaphosphorique* peut être obtenu à l'état de liberté en calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté. Il est vitreux et incristallisable ; il forme des sels également incristallisables, qui se présentent d'ordinaire sous forme de masses blanches et visqueuses. On obtient le sel de plomb en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec une dissolution d'acide phosphorique ordinaire. Ce sel cristallise en prismes ; il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides bouillants. Il est décomposé par le sulfure de sodium et donne ainsi de l'hexamétaphosphate de soude qu'on précipite sous forme d'une masse visqueuse en ajoutant de l'alcool à la liqueur qui doit être très étendue afin que le sulfure de plomb puisse d'abord se déposer. (M. Fleitmann.)

L'acide hexamétaphosphorique a été pendant longtemps la seule modification connue de l'acide métaphosphorique.

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $PhO^5,2HO$.

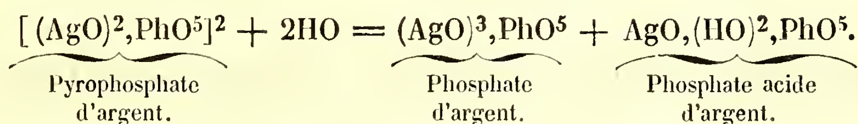
Cet acide est vitreux comme l'acide hexamétaphosphorique ; il peut cristalliser avec 2 équivalents d'eau. (M. Péligot.)

L'acide pyrophosphorique ne précipite ni l'albumine, ni les sels de baryte ; saturé par une base, comme la soude ou la potasse, il donne naissance à des sels précipitant en blanc les sels d'argent.

Les pyrophosphates se décomposent quand on les soumet à l'action de l'eau à 280° dans des tubes fermés aux deux bouts ; il peut alors se présenter deux cas.

Si la base du pyrophosphate forme un phosphate insoluble, ce phos-

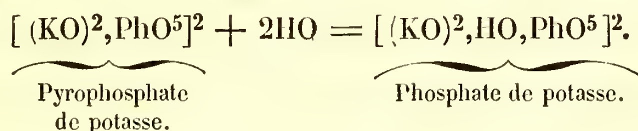
phate se précipite, et il reste un phosphate acide en dissolution. On a ainsi pour le pyrophosphate d'argent :



$$\underbrace{[(AgO)^2,PhO^5]^2}_{\text{Pyrophosphate d'argent.}} + 2HO = \underbrace{(AgO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate d'argent.}} + \underbrace{AgO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide d'argent.}}.$$

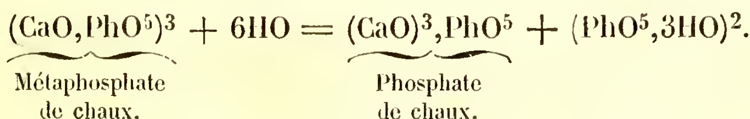
La transformation est d'ailleurs facile à observer, car le pyrophosphate d'argent est blanc, tandis que le phosphate est jaune.

Si la base du pyrophosphate forme un phosphate soluble, on obtient un phosphate neutre correspondant au phosphate de soude ordinaire :



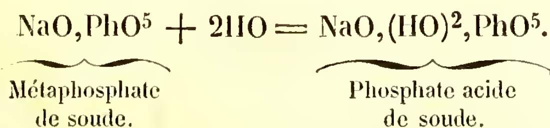
$$\underbrace{[(KO)^2,PhO^5]^2}_{\text{Pyrophosphate de potasse.}} + 2HO = \underbrace{[(KO)^2,HO,PhO^5]^2}_{\text{Phosphate de potasse.}}.$$

Les métaphosphates donnent, dans les mêmes circonstances, des phosphates insolubles et de l'acide phosphorique libre qui dissout de petites quantités des phosphates précipités. Comme cet acide ne dissout que très peu de phosphate de chaux, il est facile d'étudier la réaction sur le métaphosphate de chaux :



$$\underbrace{(CaO,PhO^5)^3}_{\text{Métaphosphate de chaux.}} + 6HO = \underbrace{(CaO)^3,PhO^5}_{\text{Phosphate de chaux.}} + (PhO^5,3HO)^2.$$

Les métaphosphates de potasse et de soude donnent des phosphates acides :



$$\underbrace{NaO,PhO^5}_{\text{Métaphosphate de soude.}} + 2HO = \underbrace{NaO,(HO)^2,PhO^5}_{\text{Phosphate acide de soude.}}.$$

(M. A. Reynoso.)

Préparation.

On obtient l'acide pyrophosphorique en transformant par la chaleur le phosphate de soude ordinaire $(NaO)^2$, HO, PhO^5, en pyrophosphate $(NaO)^2$, PhO^5 ; on précipite ensuite ce sel par l'acétate de plomb ; il se forme du pyrophosphate de plomb qu'on décompose par l'acide sulfhydrique et qui donne de l'acide pyrophosphorique.

Une dissolution d'acide métaphosphorique se transforme peu à peu en un mélange d'acide pyrophosphorique et d'acide phosphorique trihy-

draté. Au bout d'un temps très court, l'acide pyrophosphorique lui-même finit par se changer en acide phosphorique trihydraté.

ACIDE PHOSPHORIQUE TRIHYDRATÉ. $PhO^5,3HO$. (ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE.)

Cet acide peut cristalliser : des cristaux qui s'étaient formés à la surface d'un acide sirupeux conservé depuis longtemps dans un flacon ont présenté une composition qui correspondait à la formule $PhO^5,3HO$ (M. Péligot). L'acide phosphorique est inodore, sa saveur est franchement acide. Il rougit fortement la teinture de tournesol.

Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion et forme une masse vitreuse ; la calcination le transforme successivement en acide pyrophosphorique et en acide métaphosphorique. La chaleur ne peut le ramener à l'état d'acide phosphorique anhydre.

L'acide phosphorique trihydraté se volatilise à une température élevée. Il attaque le verre et la porcelaine ; il est réduit par le charbon, et donne de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et du phosphore.

Fondu dans un creuset de platine, en présence du charbon ou d'un gaz réducteur, il attaque ce métal, et forme un phosphure de platine fusible. Toutefois une partie de l'acide échappe à la décomposition, et distille en présence du charbon.

L'acide phosphorique trihydraté se distingue des hydrates précédemment décrits par les deux propriétés suivantes :

1° Il ne précipite pas l'albumine ;

2° Combiné avec les bases, il donne naissance à des phosphates qui précipitent en jaune l'azotate d'argent.

Analyse.

Pour établir la composition de l'acide phosphorique, on chauffe un poids connu de phosphore avec un excès d'acide azotique, et l'on calcine l'acide phosphorique qui s'est formé, avec une quantité connue d'oxyde de plomb. On pèse le résidu calciné, qui est un mélange d'oxyde de plomb et de phosphate de plomb anhydre, et l'on retranche de son poids le poids du phosphore, plus le poids de l'oxyde de plomb ; la différence représente le poids de l'oxygène contenu dans l'acide phosphorique formé.

On trouve ainsi que l'acide phosphorique contient :

Phosphore. . . .	44,44
Oxygène.	55,56
	100,00

En représentant l'acide phosphorique par la formule PhO^5, la composition de cet acide en équivalents est :

Ph	= 400
O^5	= 500
	900

Le nombre 900 représente la quantité d'acide phosphorique qui s'unit à 3 équivalents de base pour former les phosphates neutres.

Préparation.

On prépare l'acide phosphorique hydraté en oxydant le phosphore par l'acide azotique; on opère sur une petite quantité de phosphore pour éviter une action trop vive qui pourrait déterminer la rupture de l'appareil et causer des accidents.

On prend en général 30 grammes de phosphore, et 200 grammes d'acide azotique à 20° de l'aréomètre de Baumé. On chauffe le mélange avec quelques charbons, en ayant soin de retirer le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance. La liqueur est ensuite concentrée jusqu'à consistance sirupeuse. L'évaporation s'achève dans une capsule de platine, parce que l'acide phosphorique attaque le verre.

On prépare encore l'acide phosphorique hydraté en décomposant par l'eau le perchlorure de phosphore, qui a pour formule $PhCl^5$:



$$PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl.$$

On évapore la liqueur pour chasser l'acide chlorhydrique qui s'est formé.

L'acide phosphorique peut être retiré des os calcinés au contact de l'air qui contiennent 1 partie de carbonate de chaux et 9 parties environ de phosphate de chaux.

On traite les os calcinés par l'acide azotique, qui dissout le phosphate; cette dissolution est précipitée par l'azotate ou l'acétate de plomb ; il se forme du phosphate de plomb insoluble qu'on lave à plusieurs reprises.

Le phosphate de plomb est traité par l'acide sulfurique qui donne naissance à du sulfate de plomb insoluble, et à de l'acide phosphorique : la décomposition de 100 parties de phosphate de plomb exige 33 parties d'acide sulfurique.

La liqueur est filtrée et évaporée à consistance sirupeuse ; on calcine ensuite au rouge sombre dans un creuset de platine le produit de cette évaporation, afin de chasser l'excès d'acide sulfurique employé pour décomposer le phosphate de plomb.

On peut encore retirer l'acide phosphorique des os calcinés, en les trai-

tant par les deux tiers de leur poids d'acide sulfurique, et ajoutant au mélange 10 parties d'eau. Il se forme du sulfate de chaux insoluble et du phosphate acide de chaux soluble. On ajoute dans la liqueur un excès d'ammoniaque, qui produit du phosphate d'ammoniaque soluble, et du phosphate de chaux basique insoluble.

Le phosphate d'ammoniaque ainsi obtenu donne, par la calcination, de l'acide métaphosphorique qui se change, dans l'eau, en acide phosphorique ordinaire.

L'acide phosphorique préparé par ces différentes méthodes contient quelquefois de l'arsenic à l'état d'acide arsénique; pour le purifier, on le dissout dans l'eau et l'on y fait passer un courant d'acide sulfureux: l'acide arsénique est ainsi transformé en acide arsénieux; on fait bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et on la traite par un courant d'acide sulfhydrique qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic.

État naturel.

L'acide phosphorique se trouve dans la nature à l'état de phosphates de fer, de manganèse, de plomb, de chaux, d'alumine, de magnésie et de phosphate ammoniaco-magnésien. Un grand nombre de substances d'origine organique contiennent des phosphates.

ACIDE PHOSPHOREUX. PhO^3.

Ph.	400,00	66,67
O^3.	200,00	33,33
	600,00	100,00

ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE.

L'acide phosphoreux anhydre est blanc, solide et volatil.

Il est soluble dans l'eau ; son affinité pour ce liquide est très grande ; il absorbe facilement l'oxygène et se transforme en acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer.

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATÉ.

L'acide phosphoreux hydraté a pour formule $PhO^3,3HO$. Deux de ces équivalents d'eau peuvent seuls être remplacés par les bases; les phosphites neutres retiennent tous 1 équivalent d'eau, et ont pour formule générale $2MO,HO,PhO^3$. Les phosphites acides retiennent 2 équivalents

d'eau : ainsi le phosphate acide de baryte a pour formule BaO,2HO, PhO^3. (M. Wurtz.)

L'acide phosphoreux hydraté cristallise en parallélipipèdes transparents. Soumis à l'action de la chaleur, il se transforme en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré.

Il a une grande affinité pour l'oxygène, et peut réduire certains oxydes métalliques. Lorsqu'on le chauffe avec l'oxyde de mercure, il réduit cet oxyde et se change en acide phosphorique. Il décompose aussi les sels d'or et d'argent. La dissolution d'acide phosphoreux absorbe lentement l'oxygène de l'air et se convertit, au bout d'un certain temps, en acide phosphorique.

Quand on chauffe l'acide phosphoreux avec des métaux très oxydables, comme le zinc et le fer, il se dégage de l'hydrogène phosphoré et il se forme des phosphates.

L'acide phosphoreux décompose facilement l'acide sulfureux ; il passe à l'état d'acide phosphorique et du soufre se dépose. Pour reconnaître si de l'acide phosphorique contient de l'acide phosphoreux, il suffit de le chauffer légèrement avec une dissolution d'acide sulfureux ; si l'on voit se former un précipité de soufre, on peut être assuré de la présence de l'acide phosphoreux. Dans le cas où l'acide phosphorique contiendrait de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, il se précipiterait en même temps du sulfure d'arsenic.

L'acide phosphoreux ramène l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

Analyse.

L'acide phosphoreux est formé de :

Phosphore.	=	400
Oxygène.	=	300
Acide phosphoreux.	=	700

On déduit ce résultat de la composition du protochlorure de phosphore, qui est connue, et de la transformation de ce corps en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux au contact de l'eau. 3 équivalents de chlore sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène d'après l'équation suivante : $PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl$.

Préparation.

Pour obtenir l'acide phosphoreux anhydre, on chauffe légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxygène ne soit jamais en excès ; il se forme de l'acide phosphoreux qui vient se condenser dans la partie froide du tube.

Pour obtenir l'acide phosphoreux hydraté, on décompose par l'eau le protochlorure de phosphore : $PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl$.

Lorsqu'on évapore la liqueur à sec, l'acide chlorhydrique se dégage et l'acide phosphoreux hydraté cristallise.

Pour préparer l'acide phosphoreux rapidement, on fait arriver un courant de chlore dans du phosphore fondu sous l'eau chaude ; le chlorure de phosphore se décompose alors au moment même de sa formation. Mais si le chlore est en excès, il transforme, en présence de l'eau, l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

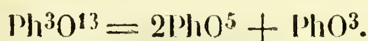
ACIDE PHOSPHATIQUE OU HYPOPHOSPHORIQUE. Ph^3O^{13}.

Les fumées blanches que dégage à froid le phosphore au contact de l'air ne sont autre chose que de l'acide phosphatique hydraté.

Pour préparer et condenser facilement cet acide, on abandonne à l'air humide des bâtons de phosphore placés dans des tubes effilés ; le phosphore disparaît peu à peu et donne naissance à un liquide sirupeux, incolore, très acide, qui est l'acide phosphatique (pl. XIII, fig. 5). A est une grande cloche de verre ouverte à sa partie supérieure B ; elle est placée dans un plat E contenant une certaine quantité d'eau. On a disposé sous la cloche A un entonnoir de verre C qui repose sur un flacon D ; l'entonnoir contient une douzaine de tubes de verre effilés à leur extrémité, dans lesquels sont placés les bâtons de phosphore : l'acide phosphatique, qui se forme par la combustion lente du phosphore dans l'air humide, vient se rendre dans le flacon D. Les bâtons de phosphore ne pourraient pas être placés à nu dans l'entonnoir, car la chaleur provenant de la combustion lente du phosphore suffirait pour déterminer l'inflammation de ce corps. Les tubes de verre sont destinés à empêcher le contact des bâtons de phosphore.

L'acide phosphatique ne forme pas de sels particuliers dans son contact avec les bases, et produit avec elles des phosphites et des phosphates.

La composition de cet acide peut être représentée par 2 équivalents d'acide phosphorique et 1 équivalent d'acide phosphoreux :



$$Ph^3O^{13} = 2PhO^5 + PhO^3.$$

L'acide phosphatique se comporte, en général, comme un mélange de ces deux acides.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. PhO.

Ph.	400,00	80,00
O	100,00	20,00
	500,00	100,00

L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong.

On ne connaît pas cet acide à l'état anhydre ; son hydrate est représenté par la formule PhO,3HO. Les bases ne déplacent dans cet hydrate que 1 équivalent d'eau ; les hypophosphites ont pour formule générale MO,2HO,PhO. (M. Wurtz.)

Propriétés.

L'acide hypophosphoreux hydraté est un liquide visqueux, incristallisable, incolore, d'une saveur fortement acide, très avide d'oxygène ; il se décompose par la chaleur en acide phosphorique et en hydrogène phosphoré mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide qui rendent ce gaz spontanément inflammable.

Il réduit un certain nombre d'oxydes métalliques, comme le peroxyde de plomb : $2PbO^2 + PhO = (PbO)^2, PhO^3$. Il se forme ainsi des phosphites.

Chauffé avec l'acide sulfurique, il le change en acide sulfureux et donne naissance à un dépôt de soufre. Cette propriété permet de le distinguer de l'acide phosphoreux, qui ne donne pas de dépôt de soufre quand on le fait chauffer avec l'acide sulfurique.

L'acide hypophosphoreux décompose à l'aide de l'ébullition le sulfate de cuivre, produit un dépôt de cuivre métallique et un dégagement d'hydrogène. Si la réaction se fait à une température peu élevée, on obtient, au lieu de cuivre métallique, une combinaison de ce métal avec l'hydrogène (hydrure de cuivre) (M. Wurtz). L'acide hypophosphoreux réduit les sels d'argent neutres sans dégager d'hydrogène.

Analyse.

L'acide hypophosphoreux est formé de :

Phosphore.	= 400
Oxygène.	= 100
Acide hypophosphoreux. .	= 500

Cette composition a été déduite de l'analyse des hypophosphites.

On n'a pas déterminé la composition de l'acide hypophosphoreux hydraté.

Préparation.

L'acide hypophosphoreux se produit quand on chauffe du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude, de baryte, ou avec du lait de chaux; ces différentes bases forment des hypophosphites, et de l'hydrogène phosphoré se dégage.

On prépare facilement l'acide hypophosphoreux en faisant bouillir du sulfure de baryum avec du phosphore ; il se forme de l'hypophosphite de baryte et de l'acide sulfhydrique qui se dégage :



$$BaS^2 + Ph + 2HO = 2HS + BaO,PhO.$$

En décomposant l'hypophosphite de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide hypophosphoreux pur. Il est préférable cependant de décomposer l'hypophosphite de plomb par l'acide sulfhydrique (M. H. Rose). La dissolution d'acide hypophosphoreux est concentrée dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

OXYDE DE PHOSPHORE. Ph^2O.

Ph^2	800,00	88,89
O.	100,00	11,11
	900,00	100,00

On connaît l'oxyde de phosphore sous deux modifications, l'une rouge et l'autre jaune.

Propriétés de l'oxyde rouge.

Ce corps a la couleur du minium ; il est inodore, plus lourd que l'eau, ne luit pas dans l'obscurité, résiste à la température du mercure bouillant sans se décomposer ; à la température rouge, il se transforme en acide phosphorique et en phosphore : $5Ph^2O = PhO^5 + Ph^9$. Il ne s'altère pas dans l'air ou dans l'oxygène secs; mais il s'oxyde lentement à l'air humide.

Les résidus de phosphore des laboratoires contiennent souvent des mélanges de phosphore et d'oxyde de phosphore; ils sont beaucoup plus inflammables que le phosphore pur et ne doivent être maniés qu'avec de grandes précautions.

L'oxyde de phosphore s'enflamme quand on le met en contact avec l'acide azotique; et détone à froid quand on le mêle avec le chlorate de potasse. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone

et les huiles essentielles : le chlore le décompose en produisant du chlorure de phosphore et de l'acide phosphorique.

L'oxyde de phosphore est formé de 2 équivalents de phosphore et de 1 équivalent d'oxygène. (M. Le Verrier.)

Préparation.

Quand on fait brûler du phosphore au contact de l'air ou de l'oxygène, on obtient un faible résidu rouge formé en grande partie d'oxyde de phosphore. Pour produire ce corps plus abondamment, on fait arriver un courant d'air, ou mieux d'oxygène, sur du phosphore maintenu en fusion au fond d'une éprouvette pleine d'eau chaude. On voit le phosphore brûler sous l'eau avec flamme ; il se forme de l'acide phosphorique qui se dissout, et de l'oxyde de phosphore qui reste en suspension dans l'eau sous forme de flocons rouges qui sont recueillis et séchés avec précaution.

Ainsi préparé, l'oxyde de phosphore n'est jamais pur ; il contient toujours un excès de phosphore ; pour l'en débarrasser, on le traite par l'huile de naphte, ou le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore libre et laissent l'oxyde rouge.

On peut aussi purifier l'oxyde de phosphore en le chauffant au bain d'huile à une température assez élevée pour volatiliser le phosphore et inférieure à celle qui décompose l'oxyde. Dans le même but, on a proposé de faire bouillir l'oxyde impur avec une dissolution d'iodate de soude mêlée avec la quantité d'acide sulfurique suffisante pour saturer la soude. Le phosphore libre se transforme en oxyde de phosphore. Le produit doit être lavé ensuite avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure.

Propriétés de l'oxyde jaune.

L'oxyde jaune de phosphore doit être considéré comme une modification isomérique de l'oxyde rouge ; il se distingue de ce dernier corps par sa solubilité dans la potasse. Cet oxyde peut exister à l'état anhydre et à l'état d'hydrate.

L'oxyde anhydre n'est pas sensiblement soluble dans l'eau ; il peut se combiner avec le gaz ammoniac et en absorbe environ 5 pour 100 de son poids. Les oxydes faciles à réduire, tels que ceux de cuivre, de mercure, d'argent, sont décomposés par l'oxyde de phosphore, et donnent un mélange de phosphate et de phosphure.

Chauffé à 300°, il se transforme en oxyde rouge.

L'oxyde de phosphore hydraté est représenté par la formule $Ph^2O,2HO$; il se déshydrate très facilement, perd son eau même dans le vide. Il rougit faiblement la teinture de tournesol et se dissout sensiblement dans l'eau.

Il se combine avec la potasse, l'ammoniaque, et forme des combinaisons pulvérulentes, d'un brun foncé, très peu solubles dans l'eau, qui les décompose au bout de quelque temps en formant des phosphates alcalins ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré et une partie de l'oxyde de phosphore hydraté se dépose sans altération. Cet oxyde se précipite également quand on traite ces combinaisons par des acides étendus.

Préparation.

Pour obtenir l'oxyde jaune de phosphore, on fait dissoudre du phosphore dans du protochlorure de phosphore, et l'on abandonne la liqueur à l'air, sous l'influence de la lumière. Il se forme bientôt dans la liqueur une croûte jaune, qui est une combinaison d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphore, représentée par la formule PhO^5,Ph^2O. Ce composé se dissout dans l'eau et dans l'alcool ; ces dissolutions sont colorées en jaune ; le composé PhO^5,Ph^2O peut être obtenu à l'état de pureté en précipitant sa dissolution alcoolique par l'éther anhydre qui ne le dissout pas et qui enlève l'acide phosphorique en excès. Pour obtenir l'oxyde de phosphore hydraté, il suffit de chauffer la dissolution aqueuse de ce même composé jusqu'à la température de 80° environ ; on voit se déposer une poudre jaune, qui est de l'hydrate d'oxyde de phosphore. Cet hydrate, exposé dans le vide, se transforme en oxyde de phosphore anhydre et cristallin. (M. Le Verrier.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'HYDROGÈNE.

Historique.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Gengembre découvrit ce gaz en 1783, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse.

H. Davy signala ensuite une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène, non inflammable spontanément, qu'il avait obtenue par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté.

On désigna pendant longtemps le premier de ces gaz sous le nom d'*hydrogène perphosphoré*, et le second par celui d'*hydrogène protophosphoré* ou *sesquiphosphoré*, et on leur donna les formules PhH^2 et PhH^3.

Plus tard M. H. Rose démontra que ces deux gaz ont une composition identique et crut pouvoir conclure de ses expériences qu'ils ne différaient que par leur état moléculaire.

Enfin, M. Paul Thenard prouva qu'il n'existe qu'un seul phosphure d'hydrogène gazeux, et que la propriété que présente ce gaz d'être spontanément inflammable est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil, PhH^2.

La matière solide de couleur jaune que laisse déposer le gaz spontanément inflammable sur les parois des éprouvettes dans lesquelles on le conserve constitue un troisième phosphure d'hydrogène.

Il existe donc trois combinaisons de phosphore et d'hydrogène :

1° Un phosphure liquide PhH^2 ;

2° Un phosphure solide Ph^2H ;

3° Un phosphure gazeux PhH^3.

Les recherches de M. Paul Thenard sur ces phosphures d'hydrogène permettent d'interpréter de la manière la plus nette toutes les réactions qui se rapportent à leur histoire.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE. PhH^2.

Ph.	400,00	94,11
H^2.	25,00	5,89
	425,00	100,00

Le phosphure d'hydrogène liquide a été découvert par M. Paul Thenard.

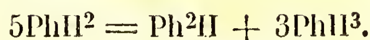
Propriétés.

Ce phosphure d'hydrogène est liquide, incolore ; il ne se congèle pas à — 20° ; une température de + 30° suffit pour le décomposer.

Son pouvoir réfringent est considérable ; il est insoluble dans l'eau ; l'essence de térébenthine le décompose immédiatement.

Le phosphure d'hydrogène liquide est un des corps les plus inflammables que l'on connaisse. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une flamme des plus éclatantes.

Exposé à l'influence de la lumière, il se transforme en phosphure gazeux et en phosphure solide :



$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

Ce dédoublement du phosphure d'hydrogène liquide se produit dans un grand nombre de circonstances, et constitue l'une de ses propriétés les plus importantes. Il se manifeste sous l'influence de corps très différents, tels que l'acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certaines matières pulvérulentes, etc. Ces corps n'agissent en général que par leur présence, et sous ce rapport le phosphure d'hydrogène liquide pourrait être comparé à l'eau oxygénée.

La plus faible trace de phosphure liquide qui se mêle avec les gaz combustibles, tels que l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le cyanogène, le gaz oléfiant, etc., leur communique, comme au gaz hydrogène phosphoré lui-même, la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air : le phosphure liquide brûle seul d'abord, et développe en brûlant assez de chaleur pour que les gaz combustibles avec lesquels il est mêlé puissent eux-mêmes s'enflammer au contact de l'oxygène ou de l'air.

Analyse.

On introduit sous une cloche pleine de mercure une ampoule remplie de phosphure d'hydrogène liquide dont on a déterminé le poids en pesant l'ampoule avant et après l'introduction du liquide.

L'ampoule étant brisée, la vapeur du phosphure liquide remplit la cloche et se décompose complétement, par l'action de la lumière, en phosphure gazeux et en phosphure solide, quand on a soin d'élever de temps en temps la température jusqu'à 100°. On trouve ainsi que 100 parties de phosphure liquide produisent 61,8 de phosphure gazeux et 38,2 de phosphure solide. Connaissant la composition de ces deux phosphures, on en déduit par le calcul la formule PhH^2 pour le phosphure liquide.

Préparation.

On prépare le phosphure d'hydrogène liquide en décomposant par l'eau le phosphure de calcium, et recueillant dans un récipient convenablement refroidi le liquide mêlé au gaz qui se dégage.

Le phosphure de calcium s'obtient en faisant passer du phosphore en vapeurs sur de la chaux portée au rouge. Quand on veut préparer une quantité considérable de ce produit, on se sert d'un grand creuset au fond duquel on place un petit creuset de porcelaine contenant du phosphore et recouvert d'une grille de terre sur laquelle on entasse des fragments de chaux vive (pl. XIII, fig. 4). On dispose le grand creuset dans un fourneau à double grille au moyen duquel on peut d'abord chauffer au rouge toute la masse de chaux et vaporiser le phosphore en approchant quelques charbons de la partie inférieure du creuset.

On obtient ainsi un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux, qui constitue ce que l'on appelle le *phosphure de chaux*. Le phosphate de chaux qui accompagne le phosphure de calcium ne joue aucun rôle dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux.

L'expérience se fait dans l'appareil suivant (pl. XIII, fig. 1).

On remplit le flacon A aux trois quarts d'eau ; on le place dans un bain-marie B ; on bouche d'abord en C le tube dans lequel doit se condenser le phosphure d'hydrogène liquide, et l'on introduit par

le large tube de verre D deux ou trois morceaux de phosphure de chaux.

Lorsqu'on élève la température du bain-marie à 60° environ, le phosphure d'hydrogène se dégage, déplace par le tube E l'air contenu dans le flacon ; quand l'air a été complétement chassé, on débouche le tube en C, et le phosphure d'hydrogène, venant s'engager dans le tube condensateur, se dépose sous la forme d'un liquide incolore dans la partie du tube placée dans le réfrigérant F.

Cette opération dure environ 20 minutes ; elle consomme 30 ou 40 grammes de phosphure de chaux. Lorsqu'elle est achevée, on trouve dans le tube condensateur du phosphure liquide, et une certaine quantité de glace qui provient de la congélation de l'eau entraînée par le dégagement du gaz.

On bouche alors le tube à l'extrémité C ; on fait fondre avec la main la glace qui s'est formée dans le tube, et en l'inclinant légèrement on fait rendre le phosphure liquide dans les petites ampoules qu'on a soufflées de H en C. Ces ampoules sont ensuite fermées en dirigeant le dard du chalumeau sur les parties effilées.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE. Ph^2H.

Ph^2.	800,00	98,46
H.	12,50	1,54
	812,50	100,00

Le phosphure d'hydrogène solide est d'un beau jaune, et répand une faible odeur de phosphore ; il devient rouge quand il reste exposé à la lumière, ne luit pas dans l'obscurité, et ne s'enflamme dans l'air qu'à la température de 160° : chauffé à l'abri de l'oxygène, il peut supporter une température de 175° sans se décomposer ; une chaleur plus forte le décompose en dégageant de l'hydrogène et des vapeurs de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; mais il se dissout peu à peu dans l'eau, sous l'influence de la radiation solaire, en dégageant de l'hydrogène et se transformant en acide phosphorique.

Le phosphure d'hydrogène solide est décomposé par les alcalis, et produit de l'oxyde de phosphore, de l'hydrogène libre, de l'hydrogène phosphoré gazeux et des hypophosphites. Il détone lorsqu'on le chauffe avec du chlorate de potasse, de l'oxyde de cuivre ou de l'oxyde d'argent. Il réduit les dissolutions des sels d'argent et de cuivre en formant de l'acide phosphorique et de l'eau. Il s'enflamme, quand il est sec, au contact de l'acide azotique concentré.

Analyse.

On détermine la composition du phosphure d'hydrogène solide en chauffant un poids connu de ce corps avec du cuivre très divisé qui s'empare du phosphore et laisse dégager l'hydrogène.

On peut doser directement le phosphore à l'état de phosphate de plomb en traitant un poids connu de phosphure solide par l'acide azotique en présence d'un excès d'oxyde de plomb.

Préparation.

On peut préparer le phosphure d'hydrogène solide en abandonnant sur l'eau des éprouvettes qui contiennent du phosphure d'hydrogène gazeux (spontanément inflammable) ; mais on obtient ce corps avec plus de facilité en faisant arriver lentement dans des cloches remplies de phosphure d'hydrogène gazeux un mélange de chlore et d'acide carbonique. L'acide carbonique est employé seulement pour étendre le chlore et rendre son action sur l'hydrogène phosphoré moins énergique. (M. Le Verrier.)

On prépare encore le phosphure d'hydrogène solide, en faisant arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz spontanément inflammable qui prend naissance par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés ou par celle de l'eau sur le phosphure de chaux. Cette réaction se comprend facilement ; en effet, le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable contient du phosphure d'hydrogène liquide, et ce corps, en présence de l'acide chlorhydrique, se décompose en phosphure gazeux et en phosphure solide. (M. Paul Thenard.)

Le résidu jaune-verdâtre, insoluble, qu'on obtient en traitant directement du phosphure de chaux par un excès d'acide chlorhydrique étendu, est aussi du phosphure d'hydrogène solide.

PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX. PhH^3. (HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.)

Ph.	400,00	91,43	1 vol.
H^3.	37,50	8,57	6 vol.
	437,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Ce phosphure d'hydrogène est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très fétide et caractéristique. Sa densité est 1,185.

L'eau dissout un huitième environ de son volume d'hydrogène phosphoré. Ce gaz est beaucoup plus soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

L'hydrogène phosphoré est très combustible; toutefois, lorsqu'il est pur, il faut porter sa température à 100° environ pour qu'il brûle au contact de l'air : mêlé à de la vapeur du phosphure d'hydrogène PhH^2, il s'enflamme spontanément à l'air, et chaque bulle qui arrive à la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air en s'élargissant souvent avec régularité. Le produit de la combustion consiste en eau et en acide phosphorique.

Lorsqu'on enflamme de l'hydrogène phosphoré contenu dans une éprouvette, le refroidissement causé par les parois du verre rend la combustion incomplète, et l'air ne se mêlant d'ailleurs que lentement avec le gaz combustible, on remarque sur les parois de l'éprouvette un dépôt jaune de phosphore divisé ou d'oxyde de phosphore.

Lorsqu'on mêle à l'hydrogène phosphoré de très petites quantités de bi-oxyde d'azote, on lui communique la propriété de s'enflammer spontanément à l'air (M. Graham). On peut expliquer ce phénomène en admettant que le bi-oxyde d'azote, au moment où il absorbe l'oxygène de l'air, élève assez la température de l'hydrogène phosphoré pour le rendre inflammable.

L'hydrogène phosphoré qui contient une faible quantité de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide brûle avec un éclat très vif lorsqu'on en introduit quelques bulles dans un flacon rempli d'oxygène. Cette combustion est une des plus éclatantes que l'on connaisse.

Le chlore décompose l'hydrogène phosphoré avec dégagement de chaleur et de lumière. Cette expérience doit être faite avec prudence, car si l'on introduisait le chlore trop rapidement dans l'hydrogène phosphoré, l'éprouvette qui le renferme pourrait être brisée avec détonation. Suivant les proportions de chlore employé, il se produit, en même temps que de l'acide chlorhydrique, du phosphore libre, du protochlorure de phosphore $PhCl^3$ ou du perchlorure $PhCl^5$.

Le gaz hydrogène phosphoré, qui n'est pas décomposé par l'oxygène à la pression ordinaire, brûle avec vivacité lorsqu'on vient à diminuer la pression. (Houton-Labillardière.)

L'hydrogène phosphoré s'unit à volumes égaux avec l'acide iodhydrique, et forme ainsi des cristaux décomposables par l'eau. Ces cristaux sont des prismes droits à base carrée, terminés par des faces perpendiculaires aux arêtes.

L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré n'est pas altéré à la chaleur rouge, mais il peut s'enflammer quand on le chauffe au contact de l'air. L'alcool anhydre le décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré. Les acides concentrés le détruisent ; l'acide sulfurique donne dans ce cas de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique, et un dépôt de soufre, de phosphore et d'iode. Les corps oxydants, comme l'acide azotique,

l'acide iodique, les chlorates, décomposent l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré avec déflagration ou inflammation. Mais les acides chlorhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sont sans action sur lui. Avec l'ammoniaque il donne de l'iodhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène phosphoré.

On peut préparer ce corps directement en mettant en présence l'acide iodhydrique et l'hydrogène phosphoré. Mais il vaut mieux soumettre à la distillation un mélange grossier d'iode, de phosphore granulé, et de fragments de verre, qu'on a humectés d'une petite quantité d'eau. On obtient ainsi une croûte cristalline jaunâtre qui se condense dans le col de la cornue et qui passe dans le récipient quand on la chauffe légèrement. Ce produit devient incolore quand on le purifie par une seconde distillation.

Cette combinaison peut servir à déterminer l'équivalent du gaz hydrogène phosphoré. En la considérant comme un sel neutre dans lequel l'hydrogène phosphoré joue le rôle de base, on est conduit à représenter l'équivalent de ce gaz par 4 volumes. C'est, en effet, cette quantité qui s'unit à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide iodhydrique. Dans cette hypothèse, la formule PhH^3,HI correspond à la formule AzH^3,HI qui représente l'iodhydrate d'ammoniaque.

L'hydrogène phosphoré peut aussi se combiner directement avec l'acide bromhydrique. On obtient ce composé en cristaux volumineux en faisant passer du bromure de silicium dans une éprouvette pleine d'hydrogène phosphoré et placée sur le mercure. On y introduit de temps en temps une petite quantité d'eau ; de cette manière le bromure de silicium dégage lentement de l'acide bromhydrique en se décomposant, et cet acide se combine peu à peu avec l'hydrogène phosphoré. Les cristaux ainsi obtenus sont décomposés par l'eau ; ils attirent l'humidité de l'air. Ils s'enflamment quand on les chauffe au contact de l'air. Leur composition est représentée par la formule PhH^3,HBr.

On ne connaît pas de combinaison formée par l'acide chlorhydrique avec l'hydrogène phosphoré.

Quand on fait passer de l'hydrogène phosphoré sur des oxydes métalliques chauffés, il se forme de l'eau et l'on obtient des phosphates mêlés de métaux réduits ou de phosphures métalliques.

Plusieurs chlorures métalliques, tels que les perchlorures d'étain, d'antimoine, de titane, se combinent avec l'hydrogène phosphoré ; l'eau décompose ces combinaisons et en dégage un gaz qui ne s'enflamme pas à l'air. Si l'on remplace l'eau par l'ammoniaque liquide, la décomposition est accompagnée d'un dégagement de chaleur assez considérable pour que l'hydrogène phosphoré devenu libre s'enflamme au contact de l'air. En opérant cette dernière décomposition dans une éprouvette placée sur le mercure, et en attendant quelques instants pour que le gaz dégagé par l'action de l'ammoniaque se refroidisse, on reconnaît que ce gaz cesse

d'être inflammable au contact de l'air. D'une autre part, lorsqu'on projette dans une petite quantité d'eau du chlorure de titane saturé de gaz hydrogène phosphoré, la température s'élève au moment de la décomposition, et le gaz s'enflamme en se dégageant. L'hydrogène phosphoré isolé par l'eau des composés précédents est identique avec celui qu'en sépare l'ammoniaque ; l'inflammation du gaz au contact de l'air est uniquement due à l'élévation de la température qui a lieu au moment où le gaz devient libre.

Le gaz hydrogène phosphoré est complétement absorbé par les dissolutions de cuivre, de plomb, d'argent, etc. ; lorsqu'il est mêlé d'hydrogène, ce dernier gaz forme un résidu dont le volume indique le degré de pureté de l'hydrogène phosphoré.

Analyse.

De nombreuses expériences faites sur l'hydrogène phosphoré ont prouvé que 1 volume de ce gaz contient 1 volume 1/2 d'hydrogène.

Gay-Lussac et M. Thenard sont arrivés les premiers à ce résultat en démontrant que 1 volume d'hydrogène phosphoré décomposé par le chlore donne 3 volumes d'acide chlorhydrique, et l'on sait que cet acide est formé de volumes égaux d'hydrogène et de chlore unis sans condensation.

Le potassium, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent le phosphure d'hydrogène gazeux sous l'influence de la chaleur, absorbent le phosphore, et dégagent 1 volume 1/2 d'hydrogène pour chaque volume de gaz décomposé. C'est le cuivre qui est ordinairement employé pour faire cette analyse.

En appréciant l'augmentation de poids du cuivre et mesurant l'hydrogène dégagé, on a pu déterminer la composition de l'hydrogène phosphoré ; on a trouvé ainsi que ce gaz est composé de :

Phosphore.	91,43
Hydrogène.	8,67
	100,00

Au lieu de mesurer l'hydrogène, on peut le faire passer sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge ; il se produit de l'eau que l'on retient au moyen d'un tube à ponce sulfurique ; en pesant ce tube avant et après l'expérience, on détermine le poids de l'eau formée, et, par suite, celui de l'hydrogène que contenait l'hydrogène phosphoré.

Ces résultats sont confirmés par le calcul. On sait, en effet, que 1 volume d'hydrogène phosphoré contient 1 volume 1/2 d'hydrogène ; si l'on retranche de la densité du phosphure d'hydrogène 1,1850, une fois et demie la densité de l'hydrogène, c'est-à-dire 0,1038, le reste

1,0812 exprime la quantité de phosphore contenu dans 1 volume d'hydrogène phosphoré. Ce nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur de phosphore.

Ainsi, 1 volume d'hydrogène phosphoré est formé de 1 volume 1/2 d'hydrogène, et de 1/4 de volume de vapeur de phosphore.

L'équivalent de ce gaz étant représenté par 4 volumes, on voit qu'il contient 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents, et 1 volume de vapeur de phosphore correspondant à 1 équivalent Ph; sa formule est donc PhH^3.

Préparation.

On obtient l'hydrogène phosphoré à l'état de pureté en décomposant le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique.

Cette préparation se fait à l'aide d'un flacon à deux tubulures, qui contient de l'acide chlorhydrique; on y fait tomber les morceaux de phosphure par un large tube de verre. L'air qui reste dans le flacon pourrait occasionner des explosions en réagissant sur le phosphure d'hydrogène; aussi doit-on commencer par faire passer de l'acide carbonique dans le flacon pour en chasser complétement l'air.

L'appareil représenté (pl. XIII, fig. 2) a servi pour préparer l'hydrogène phosphoré pur. Le flacon A sert à produire de l'acide carbonique; on le met en communication avec le flacon D au moyen du tube B. On n'introduit le phosphure de calcium par le tube C que lorsque l'air a été chassé du flacon. L'hydrogène phosphoré, en se dégageant, déplace l'acide carbonique et arrive bientôt à l'état de pureté dans les éprouvettes. (M. Paul Thenard.)

On prépare encore l'hydrogène phosphoré :

1° En chauffant dans une petite cornue de verre de l'acide phosphoreux sirupeux, ou de l'acide hypophosphoreux.

2° En chauffant dans un ballon de verre des boulettes faites avec de petits fragments de phosphore entourés de chaux éteinte et humectée de manière à former une pâte un peu consistante; l'eau est décomposée : il se forme de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène libre et de l'hypophosphite de chaux. Comme l'hydrogène phosphoré qui se produit est spontanément inflammable, on doit laisser dans l'intérieur du ballon le moins possible d'air, pour éviter qu'il se forme un mélange détonant. Après avoir introduit quelques boulettes de phosphore et de chaux dans le ballon, on le remplit ensuite aux deux tiers avec de la chaux éteinte.

3° En traitant par l'eau le phosphure de chaux.

4° En faisant chauffer du phosphore avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude.

Les trois dernières préparations indiquées donnent un gaz spontanément inflammable, c'est-à-dire mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide; mais si, dans la dernière, on emploie *une dissolution*

alcoolique de potasse ou de soude, le gaz ne s'enflamme plus à l'air.

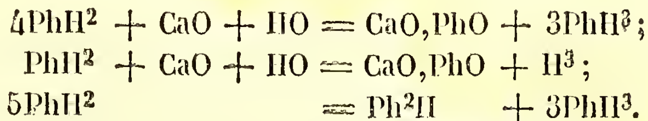
Nous donnerons maintenant la théorie de la production de l'hydrogène phosphoré dans les différentes circonstances que nous venons d'indiquer, et nous dirons comment ce gaz se trouve ordinairement mélangé à de l'hydrogène libre et à du phosphure d'hydrogène liquide.

1° Le meilleur moyen de préparer l'hydrogène phosphoré pur est de traiter le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique. Le phosphure d'hydrogène liquide PhH^2, qui résulte de la décomposition du phosphure de calcium par l'eau, se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en phosphure solide et en hydrogène phosphoré : $5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3$; l'acide chlorhydrique que l'on ajoute a pour effet de déterminer la décomposition du phosphure d'hydrogène liquide, et de saturer la chaux qui s'est formée dans l'action de l'eau sur le phosphure de calcium.

2° Le gaz que l'on obtient en chauffant l'acide phosphoreux ou l'acide hypophosphoreux est de l'hydrogène phosphoré contenant souvent de l'hydrogène libre et du phosphure d'hydrogène liquide. Pour expliquer la production de ces différents corps, nous prendrons pour exemple l'acide phosphoreux ; ce que nous dirons pour cet acide sera applicable à l'acide hypophosphoreux. Sous l'influence de la chaleur, les deux éléments de l'eau réagissent sur l'acide phosphoreux : l'oxygène transforme une certaine quantité de cet acide en acide phosphorique ; une partie de l'hydrogène de l'eau se dégage à l'état de liberté, et l'autre se combine avec le phosphore provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux.

3° Si, au lieu de traiter le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique, on le met en contact avec l'eau pure, il se dégage de l'hydrogène phosphoré contenant de l'hydrogène et du phosphure d'hydrogène liquide qui rend le gaz spontanément inflammable ; on constate en outre la production du phosphure d'hydrogène solide et d'une quantité considérable d'hypophosphite de chaux. On peut expliquer facilement la production de ces différents corps.

Dans l'action de l'eau sur le phosphure de chaux, il se forme d'abord une certaine quantité de phosphure d'hydrogène liquide PhH^2 ; mais ce corps, en présence de la chaux en excès, éprouve une série de décompositions simultanées qu'on peut représenter par les formules suivantes :



$$4PhH^2 + CaO + HO = CaO,PhO + 3PhH^3;$$
$$PhH^2 + CaO + HO = CaO,PhO + H^3;$$
$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3.$$

Enfin le phosphure d'hydrogène solide peut lui-même, en présence des alcalis, produire des hypophosphites et du phosphure d'hydrogène liquide :

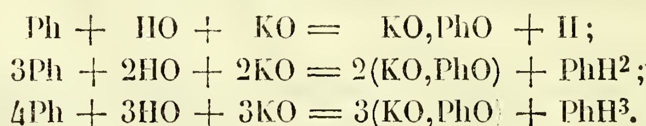


$$CaO + Ph^2H + HO = CaO,PhO + PhH^2.$$

On comprend donc que le phosphure de calcium, dans son contact avec l'eau, puisse produire du phosphure d'hydrogène solide Ph^2H, du phosphure liquide PhH^2, du phosphure gazeux PhH^3, de l'hydrogène libre, et enfin de l'hypophosphite de chaux.

4° Les alcalis caustiques, la chaux, la baryte, etc., chauffés avec du phosphore et de l'eau, produisent de l'hydrogène phosphoré qui se trouve mélangé à de l'hydrogène et à du phosphure d'hydrogène liquide. Il se forme encore de l'acide hypophosphoreux qui reste uni à la base.

Dans cette réaction, l'eau est décomposée ; ses deux éléments se combinent avec le phosphore pour former de l'acide hypophosphoreux et des phosphures d'hydrogène. Une partie de l'hydrogène peut même se dégager à l'état libre ; c'est ce qu'expriment les formules suivantes :



$$Ph + HO + KO = KO,PhO + H;$$
$$3Ph + 2HO + 2KO = 2(KO,PhO) + PhH^2;$$
$$4Ph + 3HO + 3KO = 3(KO,PhO) + PhH^3.$$

La proportion d'hydrogène libre que l'on trouve dans l'hydrogène phosphoré préparé par cette méthode, et qui augmente surtout à la fin de l'opération, peut même provenir de la décomposition des hypophosphites ; on sait, en effet, que ces sels se décomposent par l'ébullition en produisant des phosphates et de l'hydrogène :



$$MO,PhO + 6HO = MO,2HO,PhO^5 + 4H.$$

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE PHOSPHORE. $PhAz^2$.

Ph	400,00	53,33
Az^2	350,00	46,67
	750,00	100,00

Ce composé a été découvert et étudié par M. H. Rose.

Propriétés.

L'azoture de phosphore se présente sous la forme d'une poudre blanche, inaltérable à l'air, infusible et indécomposable par la chaleur. Calciné au rouge au contact de l'air ou de l'oxygène, il se transforme lentement en acide phosphorique. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le chlore sec, le soufre en vapeurs, n'exercent aucune action sur l'azoture de phosphore. L'hydrogène le décompose lentement au rouge ; il se forme de l'ammoniaque et du phosphore est mis en liberté.

Certains métaux, le platine, par exemple, se changent en phosphures quand on les chauffe avec l'azoture de phosphore.

La potasse et la baryte hydratées forment avec ce corps des phosphates et en dégagent de l'ammoniaque, à l'aide de la chaleur. L'azoture de phosphore produit aussi des phosphates quand on le fond avec les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique bouillant l'oxyde ; il en est de même de l'acide azotique. L'azoture de phosphore détone quand on le chauffe avec les azotates.

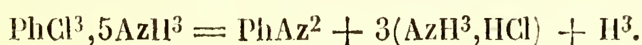
L'acide sulfhydrique forme avec lui une combinaison volatile, d'une couleur jaune pâle.

Analyse.

On détermine la composition de l'azoture de phosphore en le chauffant avec du cuivre métallique qui s'empare du phosphore et met l'azote en liberté. On dose directement le phosphore à l'état de phosphate de plomb en traitant par l'acide azotique un mélange d'azoture de phosphore et d'oxyde de plomb en excès.

Préparation.

On prépare l'azoture de phosphore en calcinant dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène, du chlorure de phosphore ammoniacal : il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène, et l'azoture de phosphore reste comme produit fixe :



$$PhCl^3,5AzH^3 = PhAz^2 + 3(AzH^3,HCl) + H^3.$$

On enlève le sel ammoniac par des lavages à l'eau bouillante.

L'azoture de phosphore se forme encore par l'action de la chaleur sur le perchlorure de phosphore ammoniacal. (MM. Wœhler et Liebig.)

D'après M. Gerhardt, le composé décrit par M. H. Rose sous le nom d'azoture de phosphore, contiendrait de l'hydrogène et serait un mélange de *biphosphamide*, $AzPhO^2$, de *phospham*, Az^2HPh, et d'un composé chloré particulier, qu'il n'a point isolé, mais que l'eau décompose en *phosphamide*, $Az^2H^3PhO^2$, et en chlorhydrate d'ammoniaque.

CHLOROPHOSPHURE D'AZOTE. $Ph^3Az^2Cl^5$.

Ce composé se forme dans l'action de l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore ; en traitant par l'éther le produit de cette réaction, on ne dissout que le chlorophosphure d'azote qu'on peut ensuite faire cristalliser. Ce même composé se produit aussi quand on distille un mélange de 1 partie de perchlorure de phosphore et de 2 parties de sel ammoniac. On peut le purifier en le redistillant avec de l'eau ; il est entraîné par la vapeur d'eau, et il ne reste plus qu'à le dessécher.

Le chlorophosphure d'azote est un corps solide, qui cristallise en prismes rhomboïdaux. Il fond à 110° et bout à 240°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine.

Le chlorophosphure d'azote ne contient pas d'hydrogène ; on l'a représenté par la formule $Ph^3Az^2Cl^5$ (MM. Wœhler et Liebig), ou par la formule $Ph^3Az^2Cl^3$ (M. Gladstone).

En traitant ce composé par une dissolution de potasse, on obtient du chlorure de potassium et un sel particulier formé par un acide contenant du phosphore, de l'azote et de l'oxygène. La composition de cet acide correspond à la formule Ph^2AzO^5 ; il est tribasique ; on peut l'obtenir à l'état de liberté en décomposant par l'acide chlorhydrique le sel qu'il forme avec l'oxyde d'argent. Il forme, avec les sels de fer au maximum, un précipité brun jaune soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides faibles, ce qui le distingue du phosphate de fer. (M. Gladstone.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE.

Le chlore s'unit au phosphore en deux proportions pour former le protochlorure de phosphore $PhCl^3$ et le perchlorure de phosphore $PhCl^5$.

Le chlore se combine directement avec le phosphore libre ou en dissolution dans le sulfure de carbone.

Quand on fait arriver du chlore dans du sulfure de carbone saturé de phosphore et qu'on refroidit convenablement la dissolution, on obtient des cristaux blancs de chlorure de phosphore. Mais si l'on jette un morceau de phosphore dans du sulfure de carbone saturé de chlore, il se produit une réaction très vive, et le mélange s'enflamme. (M. Corenwinder.)

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^3$.

Ph.	400,00	23,12	1 vol.
Cl^3.	1329,60	76,88	6 vol.
	1729,60	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps est liquide, incolore ; il fume à l'air ; son odeur est vive et irritante ; il bout à 78°.

Sa densité est 1,45, et celle de sa vapeur est 4,742.

Le protochlorure de phosphore dissout le phosphore ; cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore divisé qui prend feu et détermine l'inflammation du papier.

L'action de l'eau sur les deux chlorures de phosphore constitue un des points les plus importants de leur histoire.

L'eau décompose le protochlorure de phosphore, et le transforme en acide chlorhydrique et en acide phosphoreux :



$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction : il suffit d'évaporer la liqueur à sec pour obtenir de l'acide phosphoreux pur.

Le protochlorure de phosphore absorbe l'acide sulfurique anhydre; il se forme ainsi une combinaison liquide $PhCl^5,2SO^2$, qui se décompose par l'action de la chaleur en dégageant de l'acide sulfureux et en laissant un résidu d'acide phosphorique. Soumise à une distillation lente à la température de 50°, cette combinaison laisse pour résidu un composé particulier que l'eau transforme en acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique. (M. H. Rose.)

Analyse.

On décompose par l'eau un poids connu de protochlorure de phosphore; en ajoutant à la liqueur de l'azotate d'argent, le chlore est précipité à l'état de chlorure d'argent. On peut ainsi doser directement le chlore et déterminer le phosphore par différence.

1 volume de vapeur de ce corps contient 1/4 de volume de vapeur de phosphore, et 1 volume 1/2 de chlore :

$$\begin{array}{ll} 1{,}081 = \frac{1}{4} & \text{de la densité de la vapeur de phosphore ;} \\ 3{,}660 = 1 \text{ fois } \frac{1}{2} & \text{la densité du chlore.} \\ \hline 4{,}741 & \end{array}$$

La formule $PhCl^3$ représente donc 4 volumes de protochlorure de phosphore, ou 1 volume de vapeur de phosphore et 6 volumes de chlore.

Préparation.

On obtient le protochlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore que l'on doit toujours maintenir en grand excès. On introduit le phosphore dans une petite cornue tubulée au fond de laquelle on a placé une couche de sable, afin de répartir uniformément la chaleur sur les parois de la cornue, et d'en prévenir la rupture. Le courant de chlore sec arrive par la tubulure de la cornue, et le chlorure de phosphore se condense dans un ballon adapté à la cornue (pl. XV, fig. 5).

La réaction se détermine à la température ordinaire, elle est accompagnée de chaleur et de lumière. On l'active en plaçant quelques charbons sous la cornue. Pour débarrasser le protochlorure de phosphore du phosphore qu'il a entraîné, on le distille à une douce chaleur dans une

cornue de verre, en prenant la précaution d'opérer dans des vases parfaitement desséchés.

On peut aussi obtenir le protochlorure de phosphore en distillant un mélange de phosphore et de protochlorure de mercure.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE. $PhCl^5$.

Ph.	400,00	19,11	1 vol.
Cl^5.	2216,00	80,89	10 vol.
	2616,00	100,00 Éq. en vol.	8 vol.

Ce corps est blanc, solide et cristallin : il entre en ébullition à 148°. Soumis à une légère pression, il fond facilement et cristallise par le refroidissement en prismes incolores. Il brûle au contact de la flamme d'une bougie en donnant de l'acide phosphorique et du chlore.

Ce chlorure est décomposé par l'eau, en acide chlorhydrique et en acide phosphorique : $PhCl^5 + 5HO = PhO^5 + 5HCl$. Cette réaction se fait avec un dégagement de chaleur assez considérable pour qu'une partie de l'eau et du perchlorure de phosphore se volatilise.

La densité de vapeur du perchlorure de phosphore varie dans des limites assez étendues suivant la température à laquelle on la détermine. Cette densité, qui est 4,99 à 190°, descend peu à peu jusqu'à 3,650, à mesure que la température s'élève, et ne demeure constante qu'à partir de 290°. (M. Cahours.)

Analyse.

L'analyse du perchlorure de phosphore se fait comme celle du protochlorure.

Il existe dans un volume de vapeur de perchlorure de phosphore, *un huitième* de volume de vapeur de phosphore = 0,540 et *un volume et un quart* de chlore = 3,050 : la formule $PhCl^5$ représente, par conséquent, *un volume* de vapeur de phosphore et *dix volumes* de chlore condensés en *huit volumes*.

Pour faire disparaître l'anomalie que présente le groupement moléculaire du perchlorure de phosphore, M. Cahours a proposé de considérer ce composé comme une combinaison de protochlorure de phosphore et de chlore. Dans cette hypothèse 1 volume de perchlorure de phosphore serait le produit de la combinaison de 1/2 volume de vapeur de protochlorure de phosphore et de 1/2 volume de chlore, et l'équivalent $PhCl^3,Cl^2$ serait formé par la combinaison de 4 volumes de protochlorure de phosphore et de 4 volumes de chlore représentant 8 volumes. Plusieurs faits semblent venir à l'appui de cette manière de voir et indiquer que dans le perchlorure de phosphore 2 équivalents de chlore sont

retenus par le phosphore avec moins d'affinité que les trois autres équivalents ; on peut en effet les remplacer par du soufre, de l'oxygène, du brôme.

Préparation.

Le perchlorure de phosphore se prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans du protochlorure de phosphore ou en soumettant directement le phosphore à l'action d'un excès de chlore.

COMBINAISONS DÉRIVÉES DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Le perchlorure de phosphore peut former un certain nombre de combinaisons dans lesquelles il entre sans se décomposer.

Quand on fait fondre un mélange de 3 parties de perchlorure de phosphore et de 1 partie de soufre, on obtient un produit liquide, incolore, bouillant vers 100°, qu'on sépare difficilement du perchlorure de phosphore et du soufre dont il peut dissoudre une grande quantité qu'il abandonne ensuite sous forme de cristaux appartenant aux deux formes du soufre. Il est immédiatement décomposé par l'eau ; les produits de cette réaction paraissent être très complexes. On a représenté ce composé par la formule S^4PhCl^5. (M. Gladstone.)

On obtient une combinaison d'acide sulfurique et de perchlorure de phosphore $PhCl^5,SO^3$, en faisant passer des vapeurs de perchlorure de phosphore sur du sulfate de mercure chauffé. Il se forme une autre combinaison $PhCl^5,2SO^3$, quand on remplace le sulfate de mercure par l'acide sulfurique anhydre. Ces deux composés sont liquides ; l'eau les décompose en acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore peut aussi se combiner directement avec l'acide phosphorique anhydre ; il se forme ainsi un liquide incolore, dont la composition peut être représentée par $PhCl^5,PhO^5$.

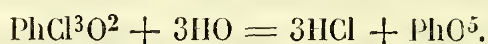
Le perchlorure de phosphore se combine en deux proportions avec l'acide sulfureux. Le composé $PhCl^5,2SO^2$ s'obtient quand on fait agir l'acide sulfurique anhydre sur le protochlorure de phosphore ; une partie du phosphore s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique (M. H. Rose). On peut aussi préparer ce même composé en traitant le perchlorure de phosphore par l'acide sulfureux. Le produit de cette réaction, purifié par distillation, est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, d'une densité égale à 1,667. Il entre en ébullition vers 100°. L'eau le décompose en acides sulfureux, chlorhydrique et phosphorique. Il dissout l'iode en se colorant en rouge comme le sulfure de carbone ; il dissout le perchlorure de phosphore qui s'en sépare sous forme de tables carrées. Il peut absorber de l'acide sulfureux et former un nouveau composé $PhCl^5,3SO^2$, dont les propriétés sont tout à fait analogues aux précédentes.

Le perchlorure de phosphore peut aussi se combiner intégralement avec les acides tungstique, arsénieux, etc. (MM. Bloch et Persoz.)

Mais il existe une série de combinaisons dans lesquelles 2 équivalents de chlore du perchlorure de phosphore sont remplacés par 2 équivalents d'un autre corps.

En soumettant le perchlorure de phosphore à l'action lente de la vapeur d'eau à la température ordinaire, on obtient le composé $PhCl^3O^2$, ou *chloroxyde de phosphore*. (M. Wurtz.)

Le *chloroxyde de phosphore* est un liquide incolore et très limpide. Son odeur forte et irritante rappelle celle du protochlorure de phosphore. Sa densité est 1,7 à 12° ; sa densité de vapeur est 5,40. Il répand des fumées blanches à l'air. Quand on le verse dans l'eau, il tombe d'abord au fond de ce liquide, et se dissout ensuite en dégageant beaucoup de chaleur et en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique :



$$PhCl^3O^2 + 3HO = 3HCl + PhO^5.$$

On détermine la composition du chloroxyde de phosphore en transformant en chlorure d'argent et en phosphate de plomb les produits de sa décomposition par l'eau.

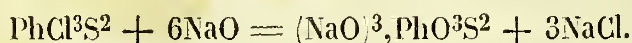
Le chloroxyde de phosphore s'obtient facilement en abandonnant du perchlorure de phosphore dans un ballon à long col, dans lequel on introduit en même temps un tube rempli d'eau. Le perchlorure se trouve ainsi dans une atmosphère saturée d'humidité, et se transforme peu à peu en chloroxyde en dégageant de l'acide chlorhydrique :



$$PhCl^5 + 2HO = PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

En distillant le produit de la réaction, l'acide chlorhydrique passe d'abord dans ce récipient ; le point d'ébullition se fixe ensuite à 110°, et le chloroxyde de phosphore distille sans altération.

Le *chlorosulfure de phosphore* a été découvert par Sérullas. Il s'obtient en soumettant le perchlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique; sa formule est $PhCl^3S^2$; il est liquide, plus lourd que l'eau, légèrement jaunâtre ; lorsqu'on le chauffe, il devient incolore. Ce liquide réfracte fortement la lumière et bout à 128°. L'eau ne le décompose pas. Les oxydes alcalins forment avec lui des *sulfoxyphosphates* et des chlorures :



$$PhCl^3S^2 + 6NaO = (NaO)^3,PhO^3S^2 + 3NaCl.$$

Le sulfoxyphosphate de soude se prépare en soumettant à la distillation du chlorosulfure de phosphure traité par un excès d'une dissolution de soude caustique. On obtient par refroidissement une masse cristalline qu'on purifie facilement par plusieurs cristallisations. Ce sel se présente sous forme de lames appartenant au système rhomboédrique. Il a une

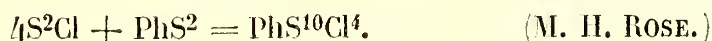
réaction fortement alcaline, comme le phosphate $(NaO)^3,PhO^5$. Il perd toute son eau de cristallisation à la température de 150°.

Le chlore, le brôme et l'iode forment avec ce sel du métaphosphate de soude et du chlorure, bromure ou iodure de sodium : $(NaO)^3,PhO^3S^2 + 2Cl = NaO,PhO^5 + 2NaCl + S^2$. L'acide azotique produit aussi un phosphate et un dépôt de soufre. Les autres acides isolent l'acide sulfoxyphosphorique; mais ce corps se décompose immédiatement en acides phosphorique et sulfhydrique.

On détermine la composition du sulfoxyphosphate de soude en le calcinant avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse; le soufre donne du sulfate de potasse, on le dose à l'état de sulfate de baryte. Le phosphore est dosé à l'état de phosphate de fer.

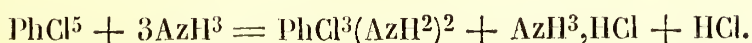
Le sulfoxyphosphate de potasse cristallise difficilement. Le sel de plomb est insoluble, et noircit immédiatement au contact de l'air.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène phosphoré dans du chlorure de soufre, on obtient un chlorosulfure de phosphore autre que le précédent. Ce nouveau composé est liquide, jaune, sirupeux; l'eau le décompose avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt de soufre. On peut le considérer comme une combinaison de protochlorure de soufre et d'un sulfure de phosphore particulier non isolé :



$$4S^2Cl + PhS^2 = PhS^{10}Cl^4. \qquad \text{(M. H. Rose.)}$$

Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec sur du perchlorure de phosphore, il se dégage d'abord de l'acide chlorhydrique, et il se produit ensuite un mélange de sel ammoniac et d'une substance particulière, que l'on peut appeler *chloramidure de phosphore*, et qui a pour formule $PhCl^3(AzH^2)^2$:



$$PhCl^5 + 3AzH^3 = PhCl^3(AzH^2)^2 + AzH^3,HCl + HCl.$$

Ce corps diffère du perchlorure de phosphore en ce que 2 équivalents de chlore sont remplacés par 2 équivalents d'*amidogène* AzH^2.

(M. Gerhardt.)

En s'appuyant sur ces différents faits, M. Cahours a été conduit à examiner l'action du perchlorure de phosphore sur quelques substances organiques volatiles. A l'aide de ce réactif, il a pu reproduire des composés chlorés obtenus déjà par d'autres méthodes, et préparer des combinaisons nouvelles : c'est ainsi qu'en distillant du perchlorure de phosphore avec les acides benzoïque, cinnamique, cuminique, etc., M. Cahours a obtenu les chlorures de benzoïle, de cinnamile, de cumyle, etc.

Le perchlorure de phosphore est donc un réactif précieux qui permet de fixer du chlore dans les combinaisons organiques.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME.

PROTOBROMURE DE PHOSPHORE. $PhBr^3$.

Ce composé se produit directement par l'action du brôme sur le phosphore en excès ; ces deux corps se combinent avec dégagement de chaleur et de lumière, et donnent un liquide jaunâtre qu'on purifie en le redistillant sur du phosphore. Ce corps est fumant, très volatil ; il n'est pas solidifié par un froid de — 15°. L'eau le décompose en acide phosphoreux et en acide bromhydrique ; sa formule est donc $PhBr^3$.

Il peut dissoudre une certaine quantité de phosphore en restant liquide.

PERBROMURE DE PHOSPHORE. $PhBr^5$.

On obtient cette combinaison en faisant agir le brôme en excès sur le phosphore. Elle se présente sous la forme d'un corps solide jaune, fumant à l'air, fusible en un liquide rouge qui peut donner par refroidissement des cristaux rhomboédriques. Il est volatil à une température peu élevée ; ses vapeurs se condensent en aiguilles confuses. L'eau le décompose en acide phosphorique et en acide bromhydrique ; on peut donc le représenter par la formule $PhBr^5$.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'IODE.

Ces combinaisons ont été préparées pour la première fois par Gay-Lussac en soumettant à l'action de la chaleur des mélanges en proportions convenables de phosphore et d'iode. On purifie par distillation les produits ainsi obtenus.

En se servant du sulfure de carbone pour dissoudre le mélange de phosphore et d'iode, et en refroidissant convenablement la dissolution, on obtient ces mêmes combinaisons cristallisées. Il est plus facile de les préparer ainsi à l'état de pureté. (M. Corenwinder.)

PROTO-IODURE DE PHOSPHORE. PhI^2.

Ce composé est solide, d'un rouge clair ; il fond à 110° en donnant un liquide rouge. L'eau le décompose en formant de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux ; il se dépose en même temps une matière solide sous forme de flocons jaunes. Lorsque le proto-iodure de phosphore a été fondu avec un excès de phosphore, on obtient, en le décomposant par l'eau, un dépôt de phosphore rouge. (Berzelius.)

Le proto-iodure de phosphore se dissout dans le sulfure de carbone ;

il se dépose de cette dissolution sous forme de cristaux prismatiques aplatis, d'un rouge orangé clair; ces cristaux atteignent quelquefois 3 ou 4 centimètres de côté. En les chauffant avec une petite quantité d'eau, on obtient un dégagement très régulier d'acide iodhydrique pur.

On peut analyser le proto-iodure de phosphore en le traitant par le chlore en présence de l'eau. Il est ainsi transformé en acides phosphorique et iodique.

On dose le phosphore à l'état de phosphate et l'iode s'obtient par différence.

Le proto-iodure de phosphore se prépare en dissolvant dans le sulfure de carbone un mélange de phosphore et d'iode dans le rapport de 1 à 2 équivalents; en refroidissant la dissolution jusqu'à 0°, elle laisse déposer l'iodure cristallisé. Les cristaux sont ensuite desséchés pour leur enlever le sulfure de carbone dont ils sont imprégnés.

DEUTO-IODURE DE PHOSPHORE. PhI^3.

Ce composé est solide; il se présente sous forme de lames hexagonales confuses, d'un rouge foncé, très solubles dans le sulfure de carbone et attirant promptement l'humidité de l'air. Il fond à 55° et cristallise par le refroidissement en prismes bien définis. A une température plus élevée, il se décompose en dégageant de l'iode.

Quand on le traite par l'eau, on obtient de l'acide phosphoreux, de l'acide iodhydrique et un dépôt floconneux d'un jaune orangé.

L'analyse du deuto-iodure de phosphore peut être faite comme celle du proto-iodure.

On le prépare d'une manière analogue; seulement, comme il est très soluble dans le sulfure de carbone, on concentre d'abord la dissolution dans une cornue, à l'aide de la chaleur; puis on la refroidit dans un mélange de glace et de sel marin.

On a essayé d'obtenir d'autres combinaisons d'iode et de phosphore au moyen des mélanges suivants : $5I+2Ph$; $4I+Ph$; $5I+Ph$. Le premier donne d'abord des cristaux de proto-iodure; la liqueur mère, concentrée convenablement, laisse déposer du deuto-iodure. Le second mélange donne d'abord des cristaux d'iode, puis du deuto-iodure. Le troisième se comporte de la même manière. On a vu que le proto-iodure laisse déposer le phosphore qu'on lui ajoute en excès; on est donc porté à conclure qu'il n'existe pas d'autres combinaisons d'iode et de phosphore que celles qui viennent d'être décrites. (M. Corenwinder.)

COMBINAISON DU PHOSPHORE AVEC LE FLUOR.

Ce composé est un corps liquide, fumant à l'air et combustible ; il est décomposé par l'eau en acide fluorhydrique et en acide phosphoreux ; il est donc représenté par la formule $PhFl^3$. On l'obtient en calcinant dans un vase de platine un mélange de phosphore et de fluorure de plomb ou de mercure. Dans cette préparation le vase de platine est fortement attaqué par le phosphore. (H. Davy.)

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SOUFRE.

Le phosphore produit avec le soufre plusieurs composés bien définis qui sont représentés par les formules suivantes :

Sous-sulfure	Ph^2S	correspondant à l'oxyde de phosphore Ph^2O ;
Protosulfure	PhS	correspondant à l'acide hypophosphoreux PhO ;
Trisulfure	PhS^3	correspondant à l'acide phosphoreux PhO^3 ;
Pentasulfure	PhS^5	correspondant à l'acide phosphorique PhO^5 ;
Persulfure	PhS^{12}	ne correspondant à aucun composé connu d'oxygène et de phosphore.

Ces composés ont été étudiés par Berzelius. Il est nécessaire de prendre de grandes précautions quand on les prépare, car la réaction du phosphore sur le soufre est souvent accompagnée de violentes explosions.

SOUS-SULFURE DE PHOSPHORE. Ph^2S.

Ph^2	800,00	80,00
S	200,00	20,00
	1000,00	100,00

Le sous-sulfure de phosphore est liquide et incolore, de la consistance d'une huile grasse ; il fume à l'air et paraît lumineux dans l'obscurité ; il distille sans altération lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air. Il peut cristalliser par le froid.

Quand il est absorbé par des corps poreux, ou quand on le chauffe légèrement, il s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme brillante accompagnée de fumées blanches.

Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther, mais ces deux liquides le décomposent peu à peu et dissolvent les produits de cette décomposition. Il est un peu soluble dans les huiles grasses et dans les huiles volatiles.

Le sous-sulfure de phosphore se décompose lentement sous l'influence de l'eau bouillante, en produisant de l'acide sulfhydrique, de l'acide phosphorique et de l'hydrogène :



$$Ph^2S + 10HO = HS + 2PhO^5 + 9H.$$

Les alcalis le décomposent en formant des sulfures et des phosphates.

Préparation.

On prépare le sous-sulfure de phosphore en chauffant au-dessous de 100° un mélange de 2 équivalents de phosphore et de 1 équivalent de soufre. On peut aussi l'obtenir en traitant le phosphore par une dissolution alcoolique de persulfure de potassium.

PROTOSULFURE DE PHOSPHORE. PhS.

Ph.	400,00	66,67
S.	200,00	33,33
	600,00	100,00

Le protosulfure de phosphore est liquide, d'un jaune clair, d'une consistance huileuse; il réfracte fortement la lumière : son odeur fétide rappelle celle du chlorure de soufre. Il cristallise par le froid ; il est lumineux dans l'obscurité. Il brûle facilement à l'air sous l'influence d'une température peu élevée, et s'enflamme spontanément lorsqu'on le laisse tomber sur un corps poreux.

Il se conserve presque sans altération dans l'eau privée d'air ; abandonné à l'air humide, il se transforme peu à peu en acides phosphorique et sulfurique hydratés : lorsqu'on le laisse exposé à l'action lente de l'air sec, dans un vase mal fermé, il produit, en se décomposant, de l'acide phosphoreux et une combinaison d'acide phosphorique et d'acide sulfurique anhydre avec l'oxyde de phosphore. En traitant cette combinaison par l'eau, on obtient de l'oxyde de phosphore sous la forme d'un précipité jaune ; cette réaction permet de produire facilement de l'oxyde de phosphore hydraté. (Berzelius.)

Les alcalis forment avec le protosulfure de phosphore des sulfures et des phosphates. L'alcool, l'éther, et les huiles, exercent sur ce corps la même action que sur le composé précédent.

Le protosulfure de phosphore se combine avec les sulfures métalliques, et produit des sulfosels dans lesquels il se trouve dans un état isomérique particulier.

Dans l'action du protosulfure de phosphore sur différentes dissolutions métalliques, il se précipite des mélanges en proportions variables de sulfures métalliques et de combinaisons de ces sulfures avec le sulfure de phosphore. Ces précipités se décomposent lentement; une partie du phosphore passe à l'état d'acide phosphorique et il se forme des phos-

phates qui restent dissous à cause de l'acide libre qui existe dans la liqueur. Dans certains cas, avec les sels d'argent par exemple, il ne se précipite que des sulfures. Mais avec le cuivre on obtient du *sulfophosphate de protosulfure de cuivre* en opérant sur le protochlorure de cuivre ammoniacal ; et du *sulfophosphate de deutosulfure de cuivre* en se servant du sulfate de cuivre ammoniacal. Le premier précipité est rouge, le second est brun ; on doit les dessécher promptement dans le vide, car ils s'oxydent à l'air en formant de l'acide phosphorique.

Préparation.

On obtient le protosulfure de phosphore en chauffant au-dessous de 100° du soufre et du phosphore mélangés dans le rapport des équivalents de ces deux corps. On obtient ainsi un liquide trouble que l'on éclaircit en le filtrant sous l'eau à travers une toile serrée.

ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SOUS-SULFURE ET DU PROTOSULFURE DE PHOSPHORE.

Les deux sulfures de phosphore précédents, chauffés avec certains sulfures métalliques, subissent une transformation isomérique, même quand ils ne se combinent pas avec ces sulfures ; de liquides qu'ils étaient d'abord, ils deviennent solides, et prennent une couleur rouge.

Le sous-sulfure de phosphore ainsi modifié ressemble beaucoup à l'oxyde de phosphore préparé par voie sèche ; il est cristallin, inodore et insipide ; il s'enflamme très facilement au contact de l'air ; chauffé dans l'hydrogène, il se volatilise sans entrer en fusion, à une température qui dépasse celle de l'ébullition du sous-sulfure ordinaire, mais le produit condensé est du sous-sulfure liquide : ainsi la chaleur peut ramener ce composé à son premier état.

Ce corps se combine facilement avec les sulfures métalliques, et forme avec eux des sulfosels.

On le prépare en chauffant à 100°, dans un vase où l'air ne peut pénétrer que lentement par un tube très étroit, du carbonate de soude anhydre humecté d'une petite quantité de sous-sulfure de phosphore. La matière rougit au bout de quelque temps ; lorsque sa couleur ne paraît plus changer, on laisse refroidir et l'on traite le produit par de l'eau bouillie qui abandonne le sous-sulfure modifié sous la forme d'une poudre rouge.

Le protosulfure isomérique est rouge et solide comme le précédent ; pour le préparer, on chauffe dans une atmosphère d'hydrogène du sulfure de phosphore et du sulfure de manganèse obtenu par précipitation et desséché dans un courant d'acide sulfhydrique. Ces deux sulfures

s'unissent sous l'influence de la chaleur. La réaction est très vive, et il se forme une combinaison d'un jaune verdâtre ; on traite ce sulfosel par l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure de manganèse, et laisse le sulfure de phosphore modifié sous la forme d'un précipité rouge. Ce corps présente beaucoup d'analogie avec le précédent ; la distillation le fait revenir à l'état de sulfure liquide.

Les deux sulfures de phosphore précédents peuvent se combiner entre eux, et former un composé ayant pour formule Ph^2S,PhS. On obtient ce corps en traitant par l'acide chlorhydrique le produit de l'action du protosulfure de phosphore sur le sulfure de zinc préparé par voie humide et bien desséché.

Ce composé est solide, rouge, inodore, insipide, inaltérable à l'air. Le protosulfure de phosphore le dissout en se colorant en rouge ; cette dissolution, soumise à une distillation ménagée, laisse un résidu solide rouge, qui n'est autre que le même composé Ph^2S,PhS. L'action de la chaleur transforme ce corps en un liquide incolore qui est isomérique avec lui.

TRISULFURE DE PHOSPHORE. PhS^3.

Ph.	400,00	40,00
S^3	600,00	60,00
	1000,00	100,00

Le trisulfure de phosphore est solide, d'un jaune pâle ; il se sublime à une température moins élevée que le soufre ; il devient très rapidement acide lorsqu'on l'abandonne à l'air humide. Il se dissout dans les alcalis caustiques, dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins ; il se précipite sans altération de ces dissolutions, quand on les sature par un acide.

Préparation.

On prépare le trisulfure de phosphore en soumettant le protochlorure de phosphore à l'action de l'acide sulfhydrique :



$$PhCl^3 + 3HS = 3HCl + PhS^3. \text{ (Sérullas.)}$$

On peut l'obtenir encore en unissant directement 1 équivalent de phosphore à 3 équivalents de soufre.

Le protosulfure de phosphore (modification rouge), se transforme en trisulfure de phosphore quand on le chauffe avec du soufre en quantité convenable. Ce sulfure se produit encore quand on distille avec du soufre la combinaison de sulfure de manganèse et de protosulfure de phosphore dont nous avons parlé plus haut.

PENTASULFURE DE PHOSPHORE. PhS^5.

Ph.	400,00	28,56
S^5	1000,00	71,44
	1400,00	100,00

Le pentasulfure de phosphore est solide, d'un jaune pâle ; il cristallise facilement, on peut le fondre sans le décomposer ; il s'altère à l'air humide et se dissout comme les composés précédents dans les sulfures alcalins et les alcalis libres ou carbonatés.

Le protosulfure de phosphore dissout le pentasulfure à l'aide de la chaleur et le laisse cristalliser par refroidissement.

Préparation.

On obtient le pentasulfure de phosphore en combinant par voie sèche 1 équivalent de phosphore et 5 équivalents de soufre, ou en chauffant une combinaison de protosulfure de phosphore et d'un sulfure métallique avec 4 équivalents de soufre.

PERSULFURE DE PHOSPHORE. PhS^{12}.

Ph.	400,00	14,28
S^{12}.	2400,00	85,72
	2800,00	100,00

Ce sulfure est solide ; on peut l'obtenir sous forme de cristaux jaunes et brillants ; il présente beaucoup d'analogie avec les sulfures précédents. On le prépare en dissolvant 1 partie de soufre dans 3 parties de protosulfure de phosphore ; la dissolution se fait à une douce chaleur, et l'on obtient par refroidissement des cristaux de persulfure de phosphore.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le phosphore et le sélénium peuvent être fondus ensemble en toutes proportions. En distillant du sélénium avec un excès de phosphore, on obtient un produit solide, rouge et demi-transparent, facilement fusible, qui paraît être une combinaison à proportions définies. (Berzelius.)

ARSENIC.

ÉQUIVALENT : As = 937,50.

Historique.

Paracelse paraît être le premier chimiste qui ait connu l'arsenic métallique. Schrœder fit connaître en 1649 un procédé pour retirer l'arsenic de l'orpiment au moyen de la chaux ou de l'acide arsénieux par l'action du charbon. Brandt et Macquer étudièrent ensuite avec soin les propriétés de l'arsenic; ce corps fut considéré par eux comme un métal. Un grand nombre de chimistes ont adopté cette dernière opinion.

Propriétés.

L'arsenic est un corps solide à la température ordinaire, d'un gris d'acier très brillant quand il vient d'être volatilisé; mais il se ternit promptement au contact de l'air. Ce corps se réduit facilement en poudre; il est sans saveur, insoluble dans l'eau; sa texture est généralement cristalline.

L'arsenic n'a pas d'odeur sensible à la température ordinaire; chauffé au rouge ou projeté sur un charbon allumé, il répand une odeur alliacée très forte et caractéristique.

La densité de l'arsenic est 5,75. Ce corps, soumis à l'action de la chaleur, se volatilise sans devenir liquide. Toutefois on peut opérer la fusion de l'arsenic en le chauffant dans un tube métallique fermé aux deux extrémités (1).

La densité de vapeur de l'arsenic est 10,39. (M. Dumas.)

L'arsenic se volatilise vers 300° : ses vapeurs, en se condensant, donnent naissance à des rhomboèdres de l'angle de 85° 4′.

On sublime ordinairement l'arsenic en plaçant une certaine quantité de ce corps dans une cornue de grès que l'on chauffe au rouge sombre à

(1) La fusion de l'arsenic ne peut pas s'opérer dans un tube de verre qui fond ordinairement avant que l'arsenic se liquéfie. M. Cloëz a obtenu la liquéfaction de l'arsenic dans des tubes de fer recouverts intérieurement d'une couche de verre. Ces tubes peuvent servir dans plusieurs expériences; leur disposition ingénieuse permet de les préparer facilement dans les laboratoires. Pour les faire, on prend un tube de verre vert à analyse organique, que l'on entre dans l'intérieur d'un canon de fusil ouvert aux deux extrémités; on ferme ensuite le tube aux deux bouts au moyen de la lampe d'émailleur, et l'on expose le double tube à l'action d'une température rouge : l'air enfermé dans le tube se dilate et fait adhérer le verre à moitié fondu contre les parois du canon de fusil. On obtient ainsi un tube métallique enduit dans son intérieur d'une couche vitreuse, pouvant supporter une température très élevée sans se casser, et présentant les avantages des tubes de porcelaine.

sa partie inférieure seulement. L'arsenic se volatilise et vient se condenser sous forme de cristaux dans le dôme et dans le col de la cornue. On adapte au col un bouchon percé d'un petit trou afin que l'air extérieur ne pénètre pas trop facilement dans la cornue et n'oxyde pas l'arsenic.

L'arsenic se combine avec l'oxygène sous l'influence d'une température peu élevée, brûle dans ce gaz avec une flamme d'un bleu pâle, et produit de l'acide arsénieux, appelé improprement dans le commerce *arsenic.*

Un grand nombre de corps simples se combinent directement avec l'arsenic.

L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic $AsCl^3$.

État naturel. — Extraction.

L'arsenic se trouve quelquefois dans la nature à l'état de pureté ; il est alors en masses lamellaires, ou concrétionnées, mais le plus souvent il est combiné avec différents métaux.

On l'obtient en réduisant par la chaleur, dans des appareils distillatoires, l'acide arsénieux que produit le grillage des arséniures métalliques ; l'arsenic vient se condenser dans des récipients.

On prépare une partie de l'arsenic que l'on trouve dans le commerce, en décomposant par la chaleur un arséniosulfure de fer naturel, appelé *mispickel.* On le calcine avec des débris de fonte ou de tôle dans des cylindres de terre disposés dans un même fourneau ; l'arsenic se volatilise, tandis que le soufre est complétement retenu à l'état de sulfure de fer.

Usages.

L'arsenic est employé pour la destruction des insectes : pour cet usage, on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau.

L'arsenic, introduit dans l'estomac d'un animal, peut n'y déterminer des symptômes d'empoisonnement qu'au bout d'un temps assez long ; on suppose dans ce cas qu'il devient vénéneux en se transformant en acide arsénieux.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE.

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme les composés suivants :

Oxyde d'arsenic ;
Acide arsénieux. . . . . . . AsO^3 ;
Acide arsénique. . . . . . . AsO^5.

On voit que le phosphore et l'arsenic, qui forment avec l'hydrogène deux combinaisons gazeuses correspondantes PhH^3 et AsH^3, présentent la même analogie dans leurs combinaisons avec l'oxygène; puisque les acides arsénieux et arsénique AsO^3 — AsO^5 correspondent par leur composition aux acides phosphoreux et phosphorique PhO^3 — PhO^5.

OXYDE D'ARSENIC.

L'existence de ce composé est encore douteuse; on donne le nom d'*oxyde d'arsenic* à la substance grise qui recouvre l'arsenic exposé à l'air, et que plusieurs chimistes regardent comme un mélange d'acide arsénieux et d'arsenic divisé.

L'oxyde d'arsenic, chauffé à une température élevée, se transforme en acide arsénieux et en arsenic.

ACIDE ARSÉNIEUX. AsO^3.

As	937,50	75,76		1 vol.
O^3	300,00	24,24		3 vol.
	1237,50	100,00	Éq. en vol.	1 vol.

L'acide arsénieux est solide, blanc ; sa saveur est âcre et nauséabonde, et excite la salivation; introduit, même en très petite quantité, dans l'estomac, il y produit des taches gangréneuses, et donne la mort après de vives souffrances.

Les contre-poisons de l'acide arsénieux sont l'hydrate de peroxyde de fer et la magnésie. Ces deux oxydes saturent l'acide arsénieux et forment avec lui des composés insolubles qui n'ont plus d'action sur l'économie animale. Le peroxyde de fer hydraté s'obtient en précipitant un sel de peroxyde de fer par le carbonate de soude; le précipité doit être lavé avec soin. La magnésie caustique, qu'on prépare en calcinant la *magnésie blanche* (hydrocarbonate de magnésie) ne doit pas avoir été trop fortement chauffée; elle se combinerait alors plus difficilement avec l'acide arsénieux. Mais avant d'administrer ces contre-poisons, on doit chercher à provoquer les vomissements par les moyens ordinaires.

L'acide arsénieux est volatil au-dessous du rouge; sa densité de vapeur est 13,850 (M. Mitscherlich). Les vapeurs d'acide arsénieux sont inodores; on s'en assure facilement en volatilisant de l'acide arsénieux sur une brique chauffée au rouge. L'acide arsénieux, projeté sur des charbons ardents, ou sur une plaque de tôle rougie, dégage une odeur alliacée qui est celle

des vapeurs d'arsenic métallique. Dans cette circonstance l'acide arsénieux est réduit par le charbon.

Si dans la distillation de l'acide arsénieux les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs d'acide arsénieux forment en se condensant une couche vitreuse et transparente. Mais si la distillation se fait dans un récipient où l'air circule, l'acide se condense en cristaux octaédriques isolés.

L'acide arsénieux se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé aux deux bouts, et produit un liquide incolore. Sous la pression ordinaire, la chaleur le volatilise sans le fondre.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide, et se dissout en plus grande quantité dans l'eau bouillante : un litre d'eau saturée d'acide arsénieux à la température de 100° contient 110 grammes de cet acide. Cette dissolution rougit faiblement le tournesol. Elle laisse déposer des cristaux d'acide arsénieux anhydre qui sont des octaèdres réguliers.

L'acide arsénieux peut se dissoudre dans l'ammoniaque sans former de sel ammoniacal, et se dépose de cette dissolution sous la forme de cristaux octaédriques réguliers.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure, sans se combiner avec lui; mais si l'acide chlorhydrique est concentré et bouillant, il produit avec l'acide arsénieux du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui se volatilise.

L'acide azotique et l'eau régale transforment l'acide arsénieux en acide arsénique.

Les corps avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, le charbon, réduisent facilement l'acide arsénieux.

L'acide arsénieux est un corps dimorphe; on rencontre, en effet, dans les produits du grillage des minerais de nickel et de cobalt, des cristaux d'acide arsénieux sous la forme de prismes minces transparents, flexibles, ayant les axes parallèles aux deux faces prédominantes. (M. Wœhler.)

En saturant par l'acide arsénieux une dissolution bouillante de potasse caustique, et ajoutant ensuite de l'eau, on obtient un précipité d'acide arsénieux formé de très petits cristaux dérivant d'un prisme droit rhomboïdal. (M. Pasteur.)

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques, caractérisés par des propriétés très distinctes.

L'acide arsénieux qui vient d'être volatilisé se présente en plaques incolores qui ont souvent la transparence du cristal; si l'on conserve pendant quelque temps l'acide arsénieux vitreux, même à l'abri de l'air et de l'humidité, on le voit perdre peu à peu sa transparence et se transformer en un corps complétement opaque.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et à l'état opaque, a présenté dans les deux cas des propriétés différentes. (M. Guibourt.)

La densité de l'acide arsénieux vitreux est 3,7385, tandis que celle de l'acide arsénieux opaque est 3,699. (M. Guibourt.)

A la température de 12°, l'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble que l'acide opaque, et l'acide vitreux perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation. (M. Bussy.)

La chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, et le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Cette tendance se manifeste encore en présence de l'eau : ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée avec de l'eau, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications de l'acide arsénieux doivent se trouver souvent mêlées dans les mêmes dissolutions. Aussi la solubilité de l'un ou de l'autre acide ne paraît-elle pas constante; une dissolution d'acide vitreux finit par s'abaisser au point de saturation qui appartient à la dissolution d'acide opaque pour la même température.
(M. Bussy.)

L'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement sous la forme d'octaèdres réguliers, et chaque cristal en se déposant est accompagné d'une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant quarante-huit heures. (M. H. Rose.)

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux, lorsqu'on les redissout dans l'acide chlorhydrique.

Ces observations démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de lumière, comme cela se présente souvent dans les modifications isomériques des différents corps.

L'acide arsénieux paraît se combiner avec l'acide sulfurique anhydre; on a trouvé dans les produits du grillage de minerais de cuivre arsénifères de petits cristaux en forme de tables, dont la composition pouvait être représentée par AsO^3,SO^3, en négligeant de petites quantités d'oxydes métalliques qui s'y trouvaient mêlés. (M. Schafhautl.)

Analyse.

On détermine la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène, et mesurant le volume de gaz absorbé. (M. Thenard.)

On peut encore décomposer l'acide arsénieux par le charbon ou l'hydrogène, et peser la quantité d'arsenic réduit; on trouve ainsi que l'acide arsénieux contient :

Oxygène.	24,24
Arsenic	75,76
	100,00

Et en équivalents :

As.	=	937,50
O^3.	=	300,00
AsO^3.	=	1237,50

Ces résultats sont vérifiés par la composition du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ et la transformation de ce corps en acide arsénieux et en acide chlorhydrique au contact de l'eau : $AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl$.

L'acide arsénieux est formé de 1 volume de vapeur d'arsenic et de 3 volumes d'oxygène condensés en 1 volume.

En effet, si l'on ajoute à la densité de la vapeur d'arsenic le triple de la densité de l'oxygène, la somme représente très sensiblement la densité de la vapeur d'acide arsénieux :

Densité de la vapeur d'arsenic.	=	10,650
3 fois la densité de l'oxygène = 1,1056 × 3	=	3,316
Densité théorique de la vapeur d'acide arsénieux	=	13,966

Densité expérimentale = 13,850. (M. Mitscherlich.)

État naturel.

L'acide arsénieux accompagne ordinairement les minerais arsénifères; c'est à la décomposition de ces minerais qu'on attribue la formation naturelle de cet acide qui se présente sous la forme d'une poudre blanche et qui est quelquefois cristallisé en aiguilles soyeuses.

Préparation.

On obtient en grand l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais d'étain et de cobalt, et comme produit principal dans le grillage du fer arsenical. Ces opérations s'exécutent dans des fours à réverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Pour purifier l'acide arsénieux on le sublime de nouveau dans des vases de fonte. Dans les laboratoires, cette sublimation se fait dans des cornues de grès ou de verre.

Usages.

L'acide arsénieux est employé principalement dans les fabriques de toiles peintes; dans les verreries, il sert à transformer le protoxyde de fer en sesqui-oxyde de fer, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'emploie aussi quelquefois dans le chaulage du blé ; cette opération a surtout pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes.

ACIDE ARSÉNIQUE. AsO^5.

As.	937,50	65,22
O^5.	500,00	34,78
	1437,50	100,00

L'acide arsénique est solide, blanc, très soluble dans l'eau et même déliquescent; il est plus vénéneux encore que l'acide arsénieux; sa réaction est très acide. Sa dissolution évaporée à consistance sirupeuse donne, au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux (M. Mitscherlich). Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il fond et se décompose partiellement en acide arsénieux et en oxygène. Une partie de l'acide se volatilise sans altération.

Le charbon et l'hydrogène le réduisent à une température peu élevée.

L'acide sulfureux décompose l'acide arsénique, et le transforme en acide arsénieux ; à froid cette action est assez lente, de sorte qu'on peut obtenir de cette manière des cristaux volumineux d'acide arsénieux. L'acide sulfhydrique forme au bout de quelque temps, dans la dissolution d'acide arsénique, un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic AsS^5. L'acide arsénieux en dissolution est précipité par l'hydrogène sulfuré beaucoup plus facilement que l'acide arsénique; aussi quand on veut constater, au moyen de l'hydrogène sulfuré, la présence de l'arsenic dans une liqueur qui renferme de l'acide arsénique, il est bon d'y faire passer d'abord un courant d'acide sulfureux.

L'acide arsénique, après avoir été saturé par un alcali, est précipité en rouge-brique par l'azotate d'argent.

Analyse.

On traite par l'acide azotique un poids connu d'acide arsénieux; on ajoute un poids connu d'oxyde de plomb, qui doit être en excès, et l'on évapore à sec. On obtient ainsi un mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb ; ce mélange est pesé, et si l'on retranche de son poids

la somme des poids de l'acide arsénieux et de l'oxyde de plomb employés, la différence représente la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. On arrive ainsi à la composition suivante :

Arsenic	937,50
Oxygène.	500,00
Acide arsénique. .	1437,50

Préparation.

On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique mêlé à une faible quantité d'acide chlorhydrique.

On opère en général sur 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique, et 24 parties d'acide azotique; on évapore la liqueur dans une cornue jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on dessèche le résidu afin de chasser l'excès d'acide azotique.

RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX

DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

La recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement est une des questions les plus graves de la médecine légale ; le nombre des empoisonnements dus à l'acide arsénique est à lui seul plus élevé que celui de tous les autres réunis ensemble. Les développements que nous donnons ici indiqueront la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

On retrouve l'acide arsénieux soit à l'état de liberté dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, soit dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Souvent il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers organes de l'économie animale où il a été porté par l'absorption ; ce dernier cas se présente quand la mort a suivi l'empoisonnement, lorsque le cadavre a été inhumé et a séjourné dans la terre.

Lorsque l'acide arsénieux est simplement mêlé à des matières solides ou liquides, on peut en général l'en séparer par des moyens mécaniques, par des lavages ou par l'emploi de réactifs très simples.

Le corps que l'on extrait ainsi est considéré comme de l'acide arsénieux, lorsqu'il présente les propriétés suivantes :

1° Mêlé avec du charbon dans un petit tube étroit (pl. XIII, fig. 3), et chauffé à la lampe à alcool, il produit aussitôt de l'arsenic qui se sublime en un anneau miroitant d'un aspect métallique.

2° Le sublimé arsenical projeté sur les charbons ardents répand une odeur alliacée tellement caractéristique, qu'elle permet de reconnaître les plus faibles quantités d'arsenic.

3° L'anneau sublimé se dissout sans coloration dans l'acide azotique mêlé d'une trace d'acide chlorhydrique, et en évaporant la liqueur, on reconnaît que le produit de l'évaporation est solide, blanc, déliquescent, et que sa dissolution aqueuse forme avec l'azotate d'argent légèrement ammoniacal un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

4° L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution précédente, un précipité jaune, floconneux, de pentasulfure d'arsenic (AsS^5), soluble sans coloration dans l'ammoniaque.

Les acides, et particulièrement l'acide chlorhydrique en excès, séparent de cette dissolution ammoniacale le sulfure d'arsenic sous la forme d'un précipité jaune.

5° On peut décomposer ce sulfure, et en retirer l'arsenic métallique, soit en le mêlant avec de la soude, et le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, soit en le calcinant avec un peu de chaux vive dans un petit tube fermé par un bout (Berzelius). La chaux s'empare du soufre, et l'arsenic se volatilise de nouveau en formant un anneau d'un aspect métallique.

6° L'anneau arsenical, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts et légèrement incliné, se déplace par la chaleur, et le courant d'air qui traverse le tube le transforme en une poudre blanche cristalline, dans laquelle on distingue à la loupe de petits tétraèdres d'acide arsénieux. Cette poudre, dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic (AsS^3) dont on peut retirer de nouveau l'arsenic métallique par les méthodes que nous venons d'indiquer.

7° Le sulfate de cuivre légèrement ammoniacal forme dans la dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux un précipité vert (vert de Schéele).

Lorsque le composé d'arsenic a été absorbé par les organes et ne peut être séparé mécaniquement des matières organiques, il est indispensable de détruire complétement ces matières, parce qu'elles masqueraient les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic ; elles pourraient même, dans quelques cas, présenter des caractères qu'on serait exposé à confondre avec ceux de l'arsenic.

On a proposé différentes méthodes pour décomposer les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

En 1817, Rapp avait proposé de dessécher les matières animales,

et de les projeter par fragments dans un creuset ou dans un matras chauffé au rouge, contenant de l'azotate de potasse en fusion.

MM. Orfila et Devergie ont adopté ce procédé en le modifiant. M. Orfila mélange les matières desséchées avec l'azotate de potasse avant de les projeter dans un creuset chauffé jusqu'au rouge.

M. Thenard et M. Orfila proposèrent de détruire les matières organiques par l'acide azotique. M. Thenard ajouta même à l'action de l'acide azotique celle de l'azotate de potasse.

Plus récemment, MM. Flandin et Danger ont fait connaître un procédé qu'ils ont appliqué à la recherche de tous les métaux toxiques. Ce procédé consiste à faire chauffer les matières organiques avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré. Il est bon de faire cette opération dans une cornue de verre, dont les parois sont mouillées, et qui est munie d'un récipient ; il peut arriver en effet que de petites quantités de composés arséniés se volatilisent à la température nécessaire pour chasser l'excès d'acide sulfurique, surtout si le mélange renferme une certaine quantité de chlorures qui pourraient former du chlorure d'arsenic. On recherche ensuite l'arsenic dans le liquide du récipient. Les matières sont ainsi réduites en un charbon noir, sec et friable, qu'on traite, après l'avoir pulvérisé, par de l'acide azotique mêlé d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique, afin de transformer l'arsenic, à quelque état qu'il se trouve dans le charbon, en acide arsénique. On évapore le mélange à sec, et l'on reprend le résidu par l'eau.

M. Reinch a proposé, pour séparer l'arsenic des matières animales, de traiter ces matières par l'acide chlorhydrique étendu d'eau, et de plonger ensuite dans le liquide des lames de cuivre parfaitement décapées. L'arsenic, s'il en existe dans la liqueur, se dépose sur les lames de cuivre, et les recouvre d'une couche grisâtre d'aspect métallique.

M. Jacquelain a cherché à régulariser l'emploi du chlore pour la destruction des matières organiques.

Le procédé de MM. Flandin et Danger est celui que l'on emploie le plus souvent. Cependant lorsqu'on doit rechercher l'arsenic dans une masse considérable de matières animales, et surtout lorsque ces matières renferment beaucoup de graisse, il est préférable de les traiter par l'eau régale dans une grande cornue de verre ; l'arsenic passe ainsi à l'état de chlorure d'arsenic, que l'on recueille dans l'eau. (MM. Malaguti et Sarzeaud.)

Après avoir brûlé ou carbonisé les matières organiques, il faut soumettre la dissolution qui contient l'acide arsénique aux réactions les plus propres à caractériser la matière toxique. On pourrait arriver à ce résultat en soumettant directement la dissolution arsenicale à l'action des réactifs ; mais il est préférable de l'essayer au moyen de l'appareil imaginé par Marsh, chimiste anglais.

Appareil de Marsh.

Le principe de l'appareil de Marsh, qui sert à reconnaître dans une liqueur les plus faibles quantités d'un composé arsenical (jusqu'aux millionièmes), repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire l'acide arsénieux ou l'acide arsénique, et de transformer ces acides en eau et en hydrogène arsénié.

Lorsqu'on enflamme le gaz qui se dégage par l'orifice d'un tube effilé, et qu'on interpose dans la flamme un corps froid, tel qu'une soucoupe de porcelaine, l'hydrogène brûle seul, et l'arsenic devenu libre se dépose sur la porcelaine sous forme de taches brunes, d'un aspect métallique.

En chauffant au rouge, sur une certaine étendue, le tube à travers lequel passe le gaz, on le décompose et l'on obtient aussi de l'arsenic, qui se dépose sous forme d'anneau à une faible distance de la partie chauffée.

Lorsqu'on brûle le gaz au contact de l'air dans un appareil qui permet de recueillir les produits de la combustion, on obtient, d'une part, de l'acide arsénieux solide et sec, et de l'autre de l'acide arsénieux dissous dans l'eau qui provient de la combustion de l'hydrogène arsénié.

Les diverses modifications qu'on a fait subir à l'appareil proposé par Marsh ont eu pour objet de recueillir l'arsenic sous forme d'anneau, ou à l'état d'acide arsénieux, solide ou en dissolution.

Nous décrirons d'abord l'appareil dans lequel on recueille l'arsenic sous la forme d'anneau, en suivant les indications données par une commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault, et Regnault, rapporteur (pl. XV, fig. 2).

Cet appareil se compose d'un flacon à col droit A qui porte un bouchon percé de deux trous ; dans le premier s'engage un tube droit B de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre se trouve un tube C courbé à angle droit qui communique avec un tube plus large D contenant de l'amiante ou du coton. A l'extrémité de ce dernier tube, se trouve un tube de verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre intérieur ; ce tube est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

Le flacon A doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer, et laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Le tube D qui contient l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le dégagement d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube E en formant des taches métalliques semblables à celles de l'arsenic.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc pur, on recouvre le métal d'eau, et l'on verse dans le flacon une petite quantité d'acide sulfurique pur. Quand l'air contenu dans l'appareil est chassé par l'hydrogène, on peut chauffer au rouge la partie du tube E qui a été recouverte de clinquant.

Cette opération préliminaire qu'il faut prolonger pendant au moins une demi-heure, et qui a pour but de démontrer la pureté du zinc et de l'acide sulfurique employés, ne doit laisser aucune tache dans le tube, si les réactifs sont purs. Alors on introduit dans le flacon le liquide à essayer en ayant soin de le verser assez lentement pour ne pas entraîner d'air qui formerait avec l'hydrogène un mélange détonant.

Lorsque le liquide est arsenical, on voit presque immédiatement se déposer de l'arsenic dans le tube E.

On a eu soin de placer en F un petit écran métallique, pour empêcher le tube de s'échauffer à une distance trop grande de la partie entourée de charbon.

Lorsque l'on a obtenu, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau métallique, il faut soumettre cet anneau à une série d'épreuves, afin de constater qu'il possède bien les caractères de l'arsenic.

On doit d'abord s'assurer, comme nous l'avons déjà dit, que cet anneau est volatil, qu'il se déplace facilement par une faible chaleur, et que, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts, il blanchit en se transformant en acide arsénieux qui lui-même est volatil.

On doit en outre traiter cet acide arsénieux par l'acide azotique pour le transformer en acide arsénique, et former au moyen de l'azotate d'argent un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent, dont la couleur est caractéristique.

L'arséniate d'argent peut lui-même régénérer de l'arsenic métallique lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre avec du flux noir. L'arsenic jeté sur des charbons allumés répand une odeur alliacée.

L'appareil de Marsh, disposé comme nous l'avons indiqué, donne des résultats d'une grande netteté, qui suffisent pour constater la présence de l'arsenic. Cependant quelques chimistes, et principalement M. Orfila, jugent utile de produire des taches arsenicales indépendamment de l'anneau. Ces taches peuvent être formées sans que l'on démonte l'appareil. Il suffit de laisser refroidir le tube à calcination, et d'enflammer ensuite le gaz à l'extrémité effilée du tube. En plaçant dans le jet enflammé une assiette ou une soucoupe de porcelaine, on refroidit la flamme, l'hydrogène seul brûle, tandis que l'arsenic se dépose sur la porcelaine et y forme des taches miroitantes dont on augmente à volonté le nombre et l'étendue.

On remarquera que des corps autres que l'arsenic, et en particulier l'antimoine, peuvent se combiner avec l'hydrogène et se séparer de cette combinaison dans les mêmes conditions que l'arsenic ; il est donc essentiel d'examiner avec soin l'anneau et d'observer si les taches supposées arsenicales ne seraient pas des taches antimoniales. On reconnaît celles-ci d'après les caractères suivants :

L'antimoine sous la forme d'anneau ou de tache ne se déplace pas par la chaleur aussi facilement que l'arsenic.

L'antimoine chauffé au contact de l'air se transforme en une matière blanche presque insoluble qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux.

L'anneau antimonial traité par l'acide azotique donne de l'antimoniate d'antimoine (acide antimonieux), qui est insoluble dans l'eau, et ne produit pas de coloration avec l'azotate d'argent.

Enfin les hypochlorites alcalins très étendus d'eau font disparaître les taches arsenicales, et n'agissent que très lentement sur les taches d'antimoine.

Les taches antimoniales se présentent souvent dans les recherches relatives aux empoisonnements par l'acide arsénieux, parce qu'on emploie d'ordinaire l'émétique (tartrate double de potasse et d'antimoine) pour provoquer les vomissements.

Nous décrirons maintenant un appareil dans lequel l'hydrogène arsénié est brûlé complétement ; l'arsenic passant alors à l'état d'acide arsénieux est condensé, et peut être reconnu facilement au moyen des réactifs. Cet appareil est dû à MM. Flandin et Danger (pl. XV, fig. 4) ; il se compose :

1° D'un flacon A dans lequel s'opère le dégagement du gaz hydrogène. Le tube de dégagement B est de verre dur ; il est effilé en pointe et ouvert à ses deux extrémités. Il est percé latéralement, pour prévenir l'entraînement de gouttelettes liquides jusque dans la flamme. Le tube de sûreté S, effilé inférieurement, est évasé à son extrémité supérieure pour recevoir un petit entonnoir, et percé au point V d'une ouverture propre à empêcher l'entraînement mécanique de l'air lorsqu'on y verse des liquides.

2° D'un condensateur cylindrique C de $0^m,03$ de diamètre sur $0^m,25$ de longueur, qui porte vers son extrémité inférieure en T une tubulure légèrement oblique, et se termine en O par un cône dont la pointe reste ouverte.

3° D'un tube à combustion D de $0^m,01$ de diamètre, recourbé à son milieu en angle droit, et pouvant s'adapter à la tubulure du condensateur à l'aide d'un bouchon.

4° D'un réfrigérant E dont l'extrémité inférieure s'engage dans la partie conique du condensateur, et en ferme l'ouverture O. Une capsule F est placée au-dessous de cette ouverture pour recevoir l'eau de combustion.

Si le liquide d'essai contient de l'arsenic, une portion de cet élément toxique se déposera à l'état d'acide arsénieux solide dans le tube à combustion D ; l'autre, entraînée par la vapeur d'eau, passera à l'état liquide dans le condensateur, et de là par l'ouverture O dans la capsule F.

On opérera les réactions propres à faire reconnaître l'acide arsénieux, d'une part dans le liquide provenant de la combustion, de l'autre sur le dépôt solide recueilli dans le tube D.

M. Lassaigne a proposé, au lieu d'enflammer le gaz qui se dégage de

l'appareil de Marsh, de faire passer ce gaz dans une dissolution neutre d'azotate d'argent : l'hydrogène arsénié réduit l'azotate d'argent ; de l'argent métallique se précipite, et il se forme de l'acide arsénique facile à reconnaître d'après les caractères que nous avons indiqués.

M. Jacquelain a proposé de faire passer l'hydrogène arsénié qui se forme dans l'appareil de Marsh dans une dissolution de chlorure d'or. L'or est ramené à l'état métallique et l'hydrogène arsénié est transformé en acide arsénieux ou en acide arsénique.

Le procédé de M. Jacquelain pourrait servir surtout à retenir les petites quantités d'hydrogène arsénié qui échappent toujours à la décomposition dans l'appareil de Marsh ; il suffirait en effet d'adapter à l'extrémité du tube où l'arsenic se dépose un appareil à boules de Liebig contenant une dissolution de chlorure d'or.

Il est important de noter que si l'on employait dans les recherches chimico-légales les sels d'argent ou d'or pour reconnaître l'hydrogène arsénié, il faudrait se garder de conclure à la présence de l'arsenic après avoir constaté seulement la réduction du sel métallique, attendu que plusieurs gaz, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré et même l'hydrogène pur, peuvent réduire les sels d'argent ou d'or, comme l'hydrogène arsénié.

On évitera, du reste, toute erreur en constatant la présence de l'acide arsénique dans la liqueur après la décomposition du sel.

Nous terminerons ce qui a rapport à la recherche de l'acide arsénieux par le résumé des expériences qu'un expert doit exécuter, et des précautions qu'il doit prendre pour caractériser l'arsenic dans les recherches de médecine légale :

1° Il doit s'assurer d'abord de la pureté des réactifs qu'il emploie ; les essayer à plusieurs reprises dans les appareils mêmes qui servent à l'analyse, et employer dans cet essai préliminaire une quantité de réactif double ou triple de celle qui est nécessaire pour caractériser l'arsenic.

2° L'arsenic doit être recherché d'abord dans les matières des vomissements et des selles, et ensuite dans les urines, dans l'estomac, dans le tube intestinal, et particulièrement dans le foie. C'est surtout dans cet organe qu'on trouve l'acide arsénieux, ainsi que l'ont prouvé les importantes recherches de M. Orfila et celles de MM. Flandin et Danger.

3° L'expert devra apporter un grand soin à la combustion ou à la carbonisation des matières organiques dont la présence nuit toujours à la netteté des réactions propres à déceler l'arsenic.

4° L'anneau métallique, les taches arsenicales, l'acide arsénieux, sec ou en dissolution, doivent être soumis à toutes les réactions que nous avons indiquées précédemment ; *l'expert ne doit en oublier aucune.*

Il doit craindre surtout de prendre pour une tache d'arsenic une tache qui serait produite par l'antimoine.

Ce que nous disons pour l'antimoine s'applique aussi au zinc, aux composés sulfurés ou à un produit organique incomplétement brûlé, dont les taches pourraient être confondues avec celles de l'arsenic, et induire l'expert en erreur.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

On obtient un arséniure d'hydrogène solide, qui se présente sous forme de flocons d'un brun châtain, quand on place de l'arsenic au pôle négatif d'une pile dont on se sert pour décomposer l'eau (H. Davy). Ce même composé se produit abondamment quand on décompose l'arséniure de potassium par l'eau, ou quand on plonge une lame de zinc dans une dissolution étendue d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. (Gay-Lussac et M. Thenard.)

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ. AsH^3.

As.	937,50	96,16		1 vol.
H^3.	37,50	3,84		6 vol.
	975,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

L'hydrogène arsénié est gazeux ; il se liquéfie à — 30°. Sa densité est 2,695 (M. Dumas). Son odeur est désagréable et fortement alliacée. Il n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. L'eau en dissout à peu près le cinquième de son volume. L'essence de térébenthine absorbe rapidement ce gaz en formant un précipité blanc et en prenant une réaction acide.

Exposé à l'influence de l'air humide, l'hydrogène arsénié donne naissance à de l'eau et à un dépôt arsenical d'un brun noir.

La chaleur le décompose en hydrogène et en arsenic métallique. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'appareil de Marsh.

L'électricité lui fait éprouver une décomposition semblable.

Il est combustible et brûle avec une flamme blanchâtre; cette combustion produit de l'eau, de l'acide arsénieux, et l'on observe en même temps un dépôt d'arsenic. Le chlore, le brôme, l'iode, décomposent l'hydrogène arsénié en s'emparant de son hydrogène ; l'action du chlore produit un dégagement de chaleur et une vive lumière. L'expérience doit être faite sur de très petites quantités de gaz et avec beaucoup de prudence pour éviter une explosion.

L'hydrogène arsénié est très vénéneux : un chimiste allemand, Gehlen, mourut pour en avoir respiré une petite quantité.

Le soufre, le phosphore, l'étain, le potassium, le sodium, décomposent l'hydrogène arsénié sous l'influence de la chaleur, se combinent avec l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

L'hydrogène arsénié n'est pas absorbé par les alcalis. Il réduit plusieurs sels métalliques, et principalement les sels d'argent. Dans ce cas l'arsenic et l'hydrogène s'oxydent en passant à l'état d'eau et d'acide arsénique, tandis que le métal se précipite. Quelquefois l'arsenic reste à l'état de liberté.

Analyse.

On analyse l'hydrogène arsénié en chauffant un volume connu de ce gaz avec des métaux, tels que le potassium, le sodium, l'étain, qui se combinent avec l'arsenic et l'hydrogène libre.

On reconnaît, par l'expérience, qu'un volume d'hydrogène arsénié contient 1 volume 1/2 d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié 2,6950, une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste 2,5912 représente le poids de la vapeur d'arsenic contenue dans 1 volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic qui est représentée par 10,6. (M. Mitscherlich.)

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc 1 volume 1/2 d'hydrogène et 1/4 de volume de vapeur d'arsenic.

La formule AsH^3 représente 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié.

Préparation.

On prépare l'hydrogène arsénié par les procédés suivants :

1° En traitant un alliage d'arsenic et d'étain par l'acide chlorhydrique :



$$AsSn^3 + 3HCl = 3SnCl + AsH^3.$$

L'alliage s'obtient en fondant 1 partie d'arsenic et 3 parties d'étain dans un creuset.

2° En attaquant un alliage d'arsenic et de zinc par l'acide sulfurique hydraté :



$$AsZn^3 + 3(SO^3,HO) = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

L'alliage d'arsenic et de zinc qui sert à cette préparation peut être obtenu facilement en fondant, dans une cornue de grès, des quantités égales de zinc granulé et d'arsenic en poudre. Pour produire l'hydrogène arsénié, on attaque l'alliage par de l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau. (M. Soubeiran.)

3° En mettant une dissolution arsénieuse en présence de l'hydrogène à l'état naissant.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas pur ; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène, dont on peut constater la présence au moyen d'une dissolution de sulfate de cuivre qui absorbe l'hydrogène arsénié et laisse un résidu d'hydrogène pur.

L'hydrogène arsénié étant un des gaz les plus délétères que l'on connaisse, on ne saurait prendre trop de précautions en le préparant ; la plus légère fuite dans l'appareil deviendrait dangereuse pour l'opérateur.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE CHLORE.

CHLORURE D'ARSENIC. $AsCl^3$.

As......	937,50	41,35	.....	1 vol.
Cl^3......	1329,60	58,65	.....	6 vol.
	2267,10	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, oléagineux, fumant, qui bout à 132° et reste liquide à —29°. La densité de sa vapeur est égale à 6,3. Il est décomposé par l'eau en acides chlorhydrique et arsénieux, ce qui permet de déterminer facilement sa composition.

Le chlorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac et forme le composé $AsCl^3,7AzH^3$. (M. H. Rose.)

On prépare le chlorure d'arsenic en faisant agir le chlore sur l'arsenic métallique ; dans ce cas il est coloré en jaune par un excès de chlore qu'on lui enlève en le distillant avec de l'arsenic pulvérisé. On obtient aussi le chlorure d'arsenic en distillant un mélange d'acide arsénieux, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique en grand excès ; ou un mélange de 6 parties de bichlorure de mercure et de 1 partie d'arsenic. Quand on distille un mélange d'arsenic et de protochlorure de mercure, on obtient un sublimé brun dont la composition peut être représentée par Hg^2ClAs. (M. Capitaine.)

Le chlorure d'arsenic peut former avec le bichlorure de soufre les deux combinaisons : $AsCl^3,2SCl$; $AsCl^3,3SCl$. L'eau les décompose en donnant des acides arsénieux, sulfureux, sulfurique et un dépôt de soufre. La première combinaison est un liquide brun qu'on obtient en faisant agir lentement le chlore sur le réalgar à la température ordinaire. La seconde se présente sous le même aspect que la première ; elle se produit par l'action du chlore à froid sur le trisulfure d'arsenic. (M. H. Rose.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE BROME.

Le bromure d'arsenic $AsBr^3$ est un corps solide qui cristallise en prismes allongés; il entre en fusion vers + 20° et bout à 220°. Il se décompose en acide arsénieux et en acide bromhydrique quand on le met en contact avec une grande quantité d'eau.

On prépare le bromure d'arsenic en distillant du brôme avec un excès d'arsenic pulvérisé, qu'on a eu soin d'ajouter peu à peu, car la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière. (Sérullas.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC L'IODE.

L'iodure d'arsenic AsI^3 est un corps solide, qui se présente sous forme de lamelles brillantes, d'un rouge de brique. Il est fusible et volatil; on peut le sublimer en grande partie sans qu'il s'altère. Un grand excès d'eau dissout l'iodure d'arsenic sans laisser de résidu; mais quand on le fait digérer avec une petite quantité d'eau, il se décompose en formant de l'acide iodhydrique et une combinaison particulière d'iodure d'arsenic, d'acide arsénieux et d'eau. L'alcool dissout l'iodure d'arsenic en formant des composés non encore étudiés avec les deux éléments de ce corps.

On prépare l'iodure d'arsenic par voie sèche en distillant un mélange de 3 parties d'iode et de 1 partie d'arsenic. On peut aussi l'obtenir par voie humide en faisant digérer 10 parties d'iode et 3 parties d'arsenic avec 100 parties d'eau; la liqueur décantée et soumise à l'évaporation abandonne des cristaux rouges d'iodure d'arsenic hydraté. Ces cristaux, chauffés jusqu'à ce qu'ils entrent en fusion, donnent de l'iodure d'arsenic anhydre. (M. Plisson.)

L'iodure d'arsenic peut se combiner par voie de fusion avec une nouvelle quantité d'iode.

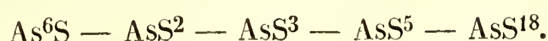
COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE FLUOR.

Le fluorure d'arsenic $AsFl^3$ est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant à 63°. Sa densité est égale à 2,73. Il attaque fortement le verre en formant du fluorure de silicium et de l'acide arsénieux. L'eau le décompose en acide arsénieux et en une combinaison de fluorure d'arsenic et d'acide fluorhydrique, qui paraît être analogue avec l'acide hydrofluosilicique. Le fluorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac.

On prépare le fluorure d'arsenic en distillant dans un appareil de platine ou de plomb un mélange de 5 parties de spath fluor, 4 parties d'acide arsénieux et 10 parties d'acide sulfurique concentré.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SOUFRE.

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en un grand nombre de proportions. On connaît cinq sulfures d'arsenic qui sont représentés par les formules suivantes :



$$AsS^6 — AsS^2 — AsS^3 — AsS^5 — AsS^{18}.$$

SOUS-SULFURE D'ARSENIC. As^6S.

As^6	5625,00	96,57
S	200,00	3,43
	5825,00	100,00

Ce sulfure est d'un brun noirâtre; il est insoluble dans l'eau ; il s'enflamme facilement lorsqu'on le chauffe dans l'air à la température de 100°. Il se décompose par la distillation en abandonnant de l'arsenic.

On l'obtient en traitant le bisulfure AsS^2 (réalgar) par une dissolution concentrée de potasse.

BISULFURE D'ARSENIC. AsS^2. (RÉALGAR.)

As	937,50	70,17
S^2	400,00	29,83
	1337,50	100,00

Le réalgar existe dans la nature; dans certains gisements de la Hongrie et de la Transylvanie, on le trouve sous la forme d'un corps insoluble dans l'eau, d'un beau rouge brun ; sa poussière est d'un jaune orangé.

Ce sulfure doit être considéré comme un sulfacide ; il s'unit facilement aux sulfures alcalins pour former des sulfosels. Il est décomposé par la potasse ; il se forme dans ce cas de l'arsénite de potasse, du sous-sulfure d'arsenic As^6S qui se précipite, et une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium.

Le réalgar peut être obtenu artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et de 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par sublimation.

Le réalgar est employé comme matière colorante. Il sert en outre à préparer le *feu indien*, qui se compose de 2 parties de réalgar, 24 parties de nitre et 7 parties de fleurs de soufre : ce mélange produit en brûlant une lumière blanche très éclatante.

TRISULFURE D'ARSENIC (ORPIMENT). AsS^3.

As	937,50	60,98
S^3	600,00	39,02
	1537,50	100,00

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3. Il se rencontre dans la nature, ordinairement en masses lamelleuses jaunes et brillantes et très rarement en cristaux nettement terminés ; sa forme est celle d'un prisme oblique. Il est presque toujours mêlé d'acide arsénieux.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune ; chauffé en vase clos, il commence par fondre, et se sublime ensuite sans altération.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux. L'acide azotique et l'eau régale le décomposent.

Le trisulfure d'arsenic est un sulfacide très puissant ; il se combine avec tous les sulfures alcalins, se dissout dans les alcalis fixes, dans l'ammoniaque et chasse à l'aide de l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins en produisant des sulfosels et des arsénites.

L'orpiment préparé par voie sèche est insoluble dans l'eau ; toutefois il s'y dissout en petite quantité lorsqu'il s'est formé par voie humide ; il est beaucoup moins vénéneux que l'acide arsénieux : aussi a-t-on proposé d'employer les dissolutions d'acide sulfhydrique pour combattre les empoisonnements produits par l'acide arsénieux.

Préparation.

On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en distillant un mélange en proportions convenables d'arsenic ou d'acide arsénieux avec du soufre ; 2° en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénieux.

Usages.

L'orpiment et le réalgar sont employés comme matières colorantes, principalement dans l'impression sur toiles ; on les fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, les laisse déposer avec leur couleur primitive. Ces sulfures sont aussi employés pour désoxygéner l'indigo et le rendre soluble dans l'eau.

PENTASULFURE D'ARSENIC. AsS^5.

As	937,50	48,39
S^5.	1000,00	51,61
	1937,50	100,00

Ce sulfure est jaune, insoluble dans l'eau ; il fond à une température qui dépasse 100°, et conserve après la fusion une couleur rougeâtre ; il se sublime sans s'altérer ; l'alcool le décompose en partie, et lui communique une teinte brune. Placé sur un papier de tournesol, il le rougit légèrement. Il se dissout dans les alcalis, dans les sulfures alcalins, dégage l'acide carbonique des carbonates, et se comporte comme un sulfacide.

On le prépare en faisant arriver un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution d'acide arsénique, ou en traitant l'arséniate de potasse par l'acide sulfhydrique et décomposant par l'acide chlorhydrique le sulfosel ainsi formé.

PERSULFURE D'ARSENIC. AsS^{18}.

As	937,50	20,66
S^{18}.	3600,00	79,34
	4537,50	100,00

Le persulfure d'arsenic s'obtient en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarséniate de potassium, filtrant la liqueur, et évaporant les deux tiers environ de l'alcool ajouté ; la liqueur donne par le refroidissement des paillettes cristallines jaunes et brillantes de persulfure d'arsenic. (Berzelius.)

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le sélénium fondu peut dissoudre une certaine quantité d'arsenic ; il se forme ainsi un composé d'un brun noir, d'une cassure brillante, qu'on peut séparer facilement de l'arsenic ou du sélénium en excès, car il est moins volatil que chacun de ces deux corps. Il distille au rouge blanc, en se décomposant partiellement.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE PHOSPHORE.

Le phosphore et l'arsenic forment un composé noir, à cassure brillante, qu'on obtient en fondant un mélange à parties égales de ces deux corps à l'abri de l'air ou sous une couche d'eau.

CARBONE.

Équivalent : $C = 75,00$.

Le carbone est un corps solide, inodore, insipide, infusible et fixe aux plus hautes températures qu'on puisse atteindre dans les fourneaux. Le charbon soumis à l'action d'une pile très énergique peut être fondu et volatilisé. Le carbone fondu est une matière d'un gris noirâtre analogue au graphite, et ses vapeurs se condensent sous la forme d'une poussière noire. (M. Despretz.)

Plusieurs des propriétés physiques du carbone sont éminemment variables, telles que la couleur, l'éclat, la dureté, la densité, la sonorité, la faculté de conduire la chaleur et l'électricité ; aussi pourrait-on être porté à considérer comme des corps appartenant à des espèces différentes le diamant, le graphite, le noir de fumée, l'anthracite, le coke, le charbon de bois, qui ne sont cependant que des variétés du carbone.

Le carbone se combine directement avec l'oxygène sous l'influence de la chaleur, et produit deux composés distincts, l'oxyde de carbone CO et l'acide carbonique CO^2. 1 gramme de carbone dégage 2403 unités de chaleur en se transformant en oxyde de carbone, et 8080 unités en se changeant en acide carbonique : ce dernier nombre se rapporte au charbon de bois calciné ; les autres variétés de carbone donnent des nombres plus faibles. (MM. Favre et Silbermann.)

Le carbone brûle d'autant mieux dans l'oxygène et dans l'air qu'il est plus léger ; toutefois, dans un courant d'oxygène pur et sous l'influence d'une température élevée, le charbon le plus dense et le plus dur, qui est le diamant, brûle avec facilité.

L'hydrogène, bien qu'il forme de nombreuses combinaisons avec le carbone, n'exerce aucune action directe sur ce corps.

Le phosphore, l'arsenic, l'azote, le bore, le silicium, le chlore, le brôme et l'iode ne se combinent pas non plus directement avec le carbone.

Le soufre, chauffé avec le carbone, distille sans altération ; mais lorsqu'on fait passer de la vapeur de soufre sur du charbon incandescent, ces deux corps s'unissent pour produire un liquide connu sous le nom de *sulfure de carbone*.

Les propriétés que nous venons de faire connaître peuvent être considérées comme étant les propriétés caractéristiques du carbone, et sont communes à ses différentes variétés. Nous examinerons maintenant chacune de ces variétés l'une après l'autre, en commençant par le diamant, qui est du carbone pur et cristallisé.

DIAMANT.

La véritable nature du diamant est restée longtemps inconnue.

En 1694, les académiciens *del Cimento* de Florence constatèrent que le diamant peut brûler au foyer d'un miroir ardent; ce fait fut confirmé par François-Étienne de Lorraine, qui soumit le diamant à l'action d'un violent feu de forge.

De 1766 à 1776, plusieurs chimistes français, et notamment Macquer, reconnurent que le diamant garanti du contact de l'air, résiste à l'action de la chaleur.

A la même époque, Lavoisier et Guyton de Morveau remarquèrent que le diamant brûlé dans l'oxygène produit constamment de l'acide carbonique ; d'où ils conclurent que le diamant devait contenir du carbone.

La nature du diamant fut établie par Humphry Davy, qui démontra que ce corps donne en brûlant la même quantité d'acide carbonique que le carbone pur, que dans cette combustion il ne se produit que de l'acide carbonique, et qu'enfin le diamant, en brûlant dans l'oxygène, ne fait pas varier le volume de ce gaz : Davy conclut de ses expériences que le diamant est du carbone pur.

Le diamant, réduit en poussière fine, brûle avec une vive lumière quand on le place sur une feuille de platine chauffée au rouge. Si l'on chauffe cette poussière avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, elle se transforme complétement en acide carbonique, d'après des expériences récentes.

Le diamant est le corps le plus dur que l'on connaisse.

Il ne peut être entamé que par sa propre poussière, et raie au contraire les autres corps, même l'acier trempé.

Le diamant est fixe et infusible, mauvais conducteur de l'électricité. Sa densité varie de 3,50 à 3,55 ; soumis à l'insolation, il devient très phosphorescent. Il acquiert par le frottement l'électricité positive.

Les diamants sont généralement incolores, transparents et vitreux ; mais ils présentent aussi quelquefois des teintes bleues, vertes, jaunes, rosées ou noirâtres. Les diamants verts deviennent bruns quand on les soumet à une forte calcination (M. Wœhler).

La poudre de diamant a une couleur grise ; on pourrait attribuer cette teinte aux particules d'acier provenant du mortier dans lequel on a pulvérisé le diamant ; mais la poudre reste grise quand on la traite par l'eau régale, qui dissout l'acier, et qu'on la lave ensuite avec soin.

Le diamant se trouve ordinairement cristallisé ; ses principales formes cristallines sont l'octaèdre, qui, le plus souvent, est la forme dominante, le cube, le dodécaèdre rhomboïdal. Ces formes appartiennent au système cristallin régulier ; elles sont ordinairement modifiées par un grand nom-

bre de facettes. Par suite de ces modifications multipliées, les faces du diamant paraissent souvent courbes ; d'autres fois elles le sont réellement, et leurs intersections se font suivant des arêtes curvilignes. Les diamants qui présentent de telles arêtes sont ceux que l'on emploie pour couper le verre ; en effet, ainsi que Wollaston l'a prouvé, ces diamants *fendent* le verre à la manière de coins, tandis que les diamants dont les arêtes sont rectilignes ne font ordinairement que *rayer* le verre.

La cassure du diamant est généralement lamelleuse à cause de la facilité et de la netteté de ses clivages. Les lapidaires mettent cette propriété à profit pour abréger l'opération de la taille.

Le diamant jouit à un haut degré de la réfraction simple. Newton, remarquant que tous les corps combustibles ont un indice de réfraction considérable, fut amené à soupçonner le premier la combustibilité du diamant. Le pouvoir réfringent et dispersif du diamant donne au diamant taillé ses beaux effets de lumière.

Les nombreuses tentatives faites pour obtenir le diamant par des procédés artificiels ont toutes échoué jusqu'à présent. Les méthodes ordinaires de cristallisation par fusion et par volatilisation ne peuvent être appliquées au carbone. La fonte de fer est le seul corps qui puisse dissoudre le carbone et le laisser déposer par le refroidissement ; mais le carbone qui s'en sépare est du graphite, corps noir et opaque.

Les inductions géologiques n'apprennent rien sur le mode de formation du diamant ; ce corps se trouve presque toujours disséminé dans des sables ferrugineux qui constituent des alluvions anciennes. Comme le diamant se rencontre dans ces sables avec plusieurs minéraux tels que le zircon, la topaze, qui proviennent de la désagrégation de roches anciennes, il est probable que le diamant faisait primitivement partie de ces mêmes roches. Depuis quelques années on exploite au Brésil une roche friable composée de grains de quartz faiblement agrégés, qui renferme des diamants ; mais cette roche, qui a reçu le nom d'*itacolumite*, est ordinairement regardée comme une roche de transition ; de sorte que la formation du diamant peut très bien être antérieure à celle de l'itacolumite.

La taille du diamant, inconnue des peuples anciens, a été découverte en 1476 par Louis de Berquem. Elle ajoute à son éclat naturel en multipliant le nombre de ses facettes.

La taille du diamant s'exécute au moyen d'une plate-forme horizontale d'acier, recouverte de poudre de diamant (égrisée) délayée dans l'huile. Le diamant, fixé à une pince, est fortement appuyé contre cette plaque à laquelle on imprime un mouvement de rotation très rapide. Le diamant peut être taillé *en rose* ou *en brillant*. La partie inférieure d'un diamant taillé en rose est plate et la partie supérieure forme une espèce de dôme, présentant des facettes au nombre de vingt-quatre. Le diamant taillé en *brillant* ne diffère de la forme des *roses* qu'en ce que le dessous,

appelé *culasse*, est taillé comme le dessus, et se compose de facettes symétriques qui correspondent à celles de la partie supérieure. Les diamants qui présentent une croûte verdâtre sont ceux qui possèdent la plus belle *eau* après la taille.

Soumis à l'action d'une forte chaleur produite par la pile de Bunsen, le diamant se ramollit, se partage en plusieurs fragments, perd sa transparence, augmente de volume, devient noir, et se change en un charbon entièrement comparable au coke. La densité du diamant, qui avant l'expérience était 3,336, devient 2,677 après sa conversion en coke. Ainsi modifié, le diamant raie encore le verre, mais il est devenu assez friab lepour qu'on puisse le briser entre les doigts. Certains diamants noirs, appelés *diamants savoyards*, ont pu se produire dans des circonstances comparables à celles qu'il a décrites. (M. Jacquelain.)

Les diamants se trouvent principalement dans l'Inde, dans l'île de Bornéo, au Brésil et dans les monts Ourals. On les extrait en soumettant la terre à diamants à l'action d'un courant d'eau sur un plan incliné, consistant en une table divisée en compartiments sur lesquels s'arrêtent seulement le gravier et les diamants, qu'on sépare à la main. Les mines du Brésil produisent annuellement 25 à 30 000 carats, ou environ 6 kilogrammes de diamants bruts. (Le carat $= 0^{gr},212$.)

Il existe des diamants, appelés *diamants de nature*, qui se trouvent à l'état brut sous forme sphéroïdale et ne possèdent aucun clivage. On ne peut les tailler par aucun procédé ; on en fait de l'égrisée en les pulvérisant dans un mortier d'acier; ils servent pour la taille des diamants et d'autres pierres dures.

Le plus gros des diamants connus est celui du rajah de Matan à Bornéo ; il pèse 300 carats, ou plus de 63 grammes.

Le *Régent*, diamant de la couronne de France, pèse 136 carats. Il fut acheté deux millions et demi à un Anglais nommé Pitt par le duc d'Orléans alors régent. On estime que ce diamant vaut le double du prix d'achat à cause de la beauté de sa forme et de sa parfaite limpidité.

Les diamants défectueux, qui ne peuvent être taillés, se vendent 156 francs le gramme; on s'en sert pour faire de l'égrisée, pour couper le verre ou pour graver les pierres fines. Les plus petits diamants susceptibles d'être taillés valent, en lots, 230 francs le gramme ; mais, à partir du poids de 50 milligrammes, le prix du diamant augmente suivant une progression très rapide et qu'on ne peut guère soumettre à des règles fixes. Un diamant brut du poids de 1 gramme vaut plus de 1000 francs.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE. — MINE DE PLOMB.

Le graphite est quelquefois appelé *plombagine* ou *mine de plomb*.

Il contient en général 95 ou 96 pour 100 de carbone pur; il est cris-

tallin, doux et onctueux au toucher ; il tache les doigts, et laisse sur le papier des traces d'un gris de plomb, ce qui le fait employer pour fabriquer des crayons ; il brûle avec autant de difficulté que le diamant. Sa densité est représentée par 2,5. Le graphite est ordinairement cristallisé en petites tables, ou en paillettes hexagonales assez nettement déterminées. On trouve ce corps dans les terrains de transition les plus anciens, tantôt en rognons compactes, tantôt à l'état pulvérulent.

Le graphite a été considéré pendant longtemps comme un carbure de fer ; mais de nombreuses analyses ayant démontré que le graphite pur ne contient qu'une très petite quantité de fer, qui souvent ne dépasse pas un demi-centième, et dont la proportion varie avec les différentes espèces de graphite, on s'accorde maintenant à considérer le graphite comme une variété de carbone cristallisé.

On peut obtenir du graphite artificiel en laissant refroidir lentement certaines fontes sursaturées de carbone, et en les dissolvant dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique ; il reste en suspension dans la liqueur un corps cristallin d'un gris métallique identique avec le graphite naturel.

ANTHRACITE.

L'anthracite est une variété de charbon presque pur, plus brillante que le charbon de terre ordinaire, plus noire que le graphite. Sa densité varie de 1,6 à 2,1. Par ses propriétés et sa composition, l'anthracite semble être intermédiaire entre le graphite et la houille.

Nous donnons ici les analyses de quelques variétés d'anthracite :

	ANTHRACITE de PENSYLVANIE.	ANTHRACITE du pays DE GALLES.	ANTHRACITE de MAYENNE.	ANTHRACITE de LAMURS (Isère).
Carbone	90,45	92,56	91,98	89,77
Hydrogène	2,43	3,33	3,92	1,67
Oxygène et azote.	2,45	2,53	3,16	3,99
Cendres	4,67	1,58	0,94	4,57
Quantité de coke donnée par 100 part. d'anthracite desséchée à 120°.	84,83	89,72	89,96	89,5

(M. Regnault.)

L'anthracite brûle difficilement à cause de sa compacité, et ne s'embrase que lorsqu'elle est en grandes masses et soumise à une température

très élevée ; les morceaux isolés s'éteignent presque immédiatement, et ne s'agglutinent pas entre eux comme les fragments de houille. L'anthracite décrépite lorsqu'on la chauffe ; cette propriété a empêché jusqu'à présent de l'employer seule dans le travail des hauts fourneaux, parce que les petits fragments qu'elle produit en se dilatant encombrent le fourneau.

On distingue deux variétés d'anthracite : l'*anthracite vitreuse* et l'*anthracite commune*. La première est plus pure que la seconde.

Quoique la combustion de l'anthracite présente quelques difficultés, on doit considérer ce corps comme un combustible précieux qui peut rendre de grands services à l'industrie.

NOIR DE FUMÉE.

Le noir de fumée est produit par la combustion incomplète de certaines substances organiques riches en carbone. Lorsqu'on introduit dans la flamme d'une bougie un morceau de porcelaine ou bien une lame métallique, on détermine aussitôt un dépôt de noir de fumée sur le corps qui refroidit la flamme.

Le noir de fumée est loin d'être du carbone pur ; il ne contient environ que 80 pour 100 de carbone; le reste consiste en eau, en matières résineuses ou huileuses, en différents sels.

L'appareil employé dans la fabrication du noir de fumée (pl. VI, fig. 4) se compose d'un foyer extérieur dans lequel on introduit une marmite de fonte contenant une matière destinée à produire le noir de fumée, telle que des résines, des goudrons, etc. Ce foyer communique avec une chambre cylindrique dans laquelle peut se mouvoir un cône de tôle percé d'un trou à son sommet, et servant à la fois de cheminée pendant la combustion, et de racloire lorsque l'opération est terminée. Il suffit de faire descendre le cône pour détacher tout le noir de fumée qui s'est déposé contre les parois de la chambre.

Le noir de fumée se prépare encore, dans les Landes, en brûlant des matières résineuses dans une chambre de bois de sapin tapissée de grosses toiles. Les résines sont placées dans des pots de terre ou des marmites de fonte. On tient la chambre fermée tant que dure la combustion, qui dans ce cas est incomplète ; il se dépose sur les toiles des quantités considérables de noir de fumée, que l'on retire de temps en temps.

Le noir de fumée se produit encore en grande quantité dans les fours qui servent à préparer le coke.

Le noir de fumée ainsi préparé est employé pour les peintures et pour la fabrication de l'encre d'imprimerie.

Pour certaines applications, on purifie le noir de fumée en le calcinant dans des cylindres de tôle et le lavant ensuite à l'acide chlorhydrique faible et à l'eau pure.

Le noir de houille est employé pour les peintures qui n'exigent pas une couleur très fine, comme celles de la marine.

On trouve dans le commerce du noir de très belle qualité, qu'on appelle *noir de lampe* et qu'on prépare en brûlant des huiles ou des graisses communes. Les produits de cette combustion, qui se fait dans de grosses lampes à niveau constant, se condensent d'abord dans un cylindre de tôle qui retient la plus grande partie des impuretés, puis dans une série de cylindres de toile très serrée, qui communiquent les uns avec les autres.

CHARBON MÉTALLIQUE.

On donne le nom de *charbon métallique* à un résidu charbonneux que déposent certaines matières organiques volatiles en passant à travers des tubes de porcelaine ou de fonte chauffés au rouge.

Ce charbon se produit aussi dans les hauts fourneaux et dans la fabrication du gaz de l'éclairage.

Dans ce dernier cas, les carbures d'hydrogène résultant de la distillation de la houille traversent des cylindres fortement chauffés, où ils éprouvent une décomposition partielle et produisent du charbon métallique.

Ce charbon a souvent le brillant et la sonorité d'un métal ; il est très dur, bon conducteur de la chaleur et brûle avec difficulté.

COKE.

Le coke est une espèce de charbon qui n'est autre que le résidu de la distillation de la houille.

La houille, soumise à l'action de la chaleur, donne naissance à des produits volatils formés principalement d'eau, de goudron, de différents gaz, et laisse pour résidu le coke, qui présente l'aspect poreux de la pierre ponce.

Sa couleur est d'un gris de fer, son éclat demi-métallique ; on peut le toucher sans qu'il noircisse sensiblement les doigts.

Le coke attire l'humidité de l'air comme le charbon de bois. Dans les temps secs, il abandonne une partie de cette humidité et n'en retient que 0,04 à 0,05 de son poids.

Le coke ne brûle facilement qu'en grandes masses et sous l'influence d'un courant d'air rapide ; les fragments incandescents que l'on retire du foyer s'éteignent aussitôt.

C'est le combustible qui produit en brûlant le plus de chaleur ; il donne dans les hauts fourneaux des résultats que l'on ne peut obtenir avec le charbon de bois.

On se sert du coke pour le chauffage domestique ; mais on l'emploie surtout pour le chauffage des locomotives et la fonte des métaux. Dans la

fabrication du fer, il remplace la houille, qui n'est employée que rarement dans le travail des hauts fourneaux à cause de sa fusion facile et de la grande quantité de soufre qu'elle contient.

Le coke étant bien moins combustible que le charbon de bois, la carbonisation de la houille s'exécute avec beaucoup plus de facilité que celle du bois.

On peut distiller la houille dans des cylindres de fonte, comme dans la fabrication du gaz de l'éclairage; mais dans ce cas la fabrication du coke n'est qu'accessoire.

Souvent on carbonise la houille par une méthode analogue à celle que l'on suit dans les forêts pour la préparation du charbon de bois.

On forme avec la houille en morceaux, sur un terrain battu, un tertre conique dont la base est de 5 à 6 mètres de diamètre et la hauteur de 1 mètre environ. Au centre, un espace vide est ménagé pour servir de cheminée; c'est par cette cheminée que le feu est introduit. On modère la combustion, qui se communique de proche en proche, en recouvrant le cône de poussier de coke. La carbonisation dure quarante-huit heures environ. L'opération est terminée, lorsque la masse est devenue incandescente, et qu'il ne se dégage plus de fumée ni de flamme; on étouffe alors le feu avec du poussier, ou on l'éteint en étalant le coke sur le sol.

Dans quelques localités, et principalement dans les environs de Saint-Étienne, on forme avec la houille qu'on veut carboniser des tas de forme prismatique qui ont 15 à 20 mètres de long, 1 mètre de hauteur, $2^{m},50$ à leur base inférieure et $1^{m},75$ à leur partie supérieure.

Enfin le coke peut être fabriqué dans des fours construits en briques et de formes variables, communiquant avec une série de chambres voûtées qui permettent de recueillir le noir de fumée qui se forme pendant la combustion incomplète de la houille.

En moyenne, 100 parties de houille fournissent 50 à 60 parties de coke.

CHARBON DE BOIS.

Le charbon de bois est le résidu fixe que laisse la distillation du bois ou sa combustion incomplète.

Le bois, séché à l'air, présente à peu près la composition suivante :

Carbone	38,5
Eau combinée.	35,5
Cendres.	1,0
Eau libre.	25,0
	100,0

On voit donc que si le bois pouvait se décomposer par la distillation en eau et en carbone, on devrait obtenir 38,50 de carbone. Mais on ne

saurait éviter, pendant la distillation du bois, la production de gaz hydrogène carboné, d'oxyde de carbone, de goudron, d'acide acétique, tous corps qui contiennent du carbone. Aussi les méthodes les plus parfaites ne donnent-elles que 27 à 28 pour 100 de charbon. Les procédés ordinaires de carbonisation employés dans les forêts n'en donnent que 17 à 18 pour 100.

On fabrique le charbon de bois par deux procédés différents.

Le premier, qui est le plus usuel, s'exécute en plein air et porte le nom de *procédé des forêts;* dans le second procédé, on emploie des appareils distillatoires qui permettent non seulement de recueillir le charbon de bois, mais encore de condenser les produits volatils, riches en acide acétique et en esprit de bois, qui se sont formés pendant la distillation du bois.

Nous décrirons ici seulement le procédé des forêts, nous ré ervant de traiter de la distillation du bois à l'article *Acide acétique.*

Carbonisation en meules.

Le charbon se fabrique ordinairement dans les forêts par un procédé qui porte le nom de *carbonisation en meules* ou de *procédé de carbonisation des forêts* (pl. VIII, fig. 1, 2 et 3).

Dans le procédé habituel de la carbonisation en meules, on commence par établir, au centre d'une aire plane circulaire, trois ou quatre montants verticaux qui forment une cheminée de $0^{m},30$ environ de diamètre, autour de laquelle le bois est rangé circulairement sur trois étages, de façon que l'axe de chaque bûche se trouve dans un plan vertical passant par l'axe de la meule. Les gros morceaux sont au centre, les petits à l'extérieur. On couvre la meule, dont le volume varie de 30 à 150 stères, avec des feuilles, du fraisil (menu charbon provenant des opérations précédentes), de la terre, etc. On l'allume en découvrant la cheminée et en jetant au centre de la meule du charbon embrasé que l'on recouvre de menu bois. A la base et à l'extérieur de la meule, on perce des trous ou évents qui restent ouverts pendant toute la durée de la carbonisation, et qui servent à introduire l'air nécessaire à l'opération. On laisse la cheminée ouverte pendant quelques heures pour que la combustion s'établisse au centre de la meule, et on la remplit de temps en temps avec du menu bois, afin de former dans l'intérieur de la masse un amas de charbon. Quand la combustion est suffisamment active, ce qui arrive au bout d'un temps qui varie avec la dimension des meules, on bouche la cheminée, puis on laisse la meule en repos pendant quelques heures. De petites fumées blanches se dégagent alors de sa surface, surtout de la partie supérieure, qui commence à s'affaisser. On perce des évents dans la couverture de la meule, vers sa partie supérieure. Une fumée blanche et abondante s'en

dégage pendant quelques heures ; puis cette fumée devient bleuâtre et presque transparente, ce qui indique que la carbonisation est achevée dans cette partie de la meule. On perce de nouveau les évents de dégagement à $0^m,30$ ou $0^m,40$, au-dessous des premiers, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que les évents de dégagement arrivent près des trous de la base de la meule. La meule s'est beaucoup affaissée, le bois ne donnant que 0,30 à 0,40 de son volume de charbon.

Pour déterminer ce qui se passe dans l'opération de la carbonisation en meules, il est essentiel de connaître de quelle manière l'air, introduit par les *trous de pied*, agit sur le combustible pour l'amener à l'état de charbon. L'oxygène de l'air se transforme-t-il en acide carbonique ou en oxyde de carbone ? Brûle-t-il du charbon ou seulement les produits de la distillation du bois ? Enfin, comment la carbonisation marche-t-elle dans l'intérieur de la meule ?

En comparant la composition des gaz qui se dégagent des évents avec celle des gaz produits dans la distillation du bois en vases clos, Ebelmen a pu résoudre ces différentes questions.

Lorsque la fumée est blanche et abondante, les gaz qui sortent des évents donnent à l'analyse les résultats suivants (moyenne de cinq expériences) :

Acide carbonique.	26,7
Oxyde de carbone	9,7
Hydrogène.	9,9
Azote.	53,7
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre du gaz précédent, supposé sec, $1^{gr},03$. Ces produits paraissent identiques avec ceux que donne la distillation du bois en vases clos.

Quand la fumée est claire, presque transparente et peu abondante, l'analyse des gaz puisés dans l'évent donne (moyenne de trois expériences) :

Acide carbonique	22,6
Oxyde de carbone.	5,7
Hydrogène	12,3
Azote.	59,4
	100,0

Produits liquides correspondant à 1 litre de gaz sec, $0^{gr},531$.

On voit déjà par ces analyses que l'oxygène de l'air se transforme principalement en acide carbonique ; en effet, la proportion d'oxyde de carbone contenue dans ces gaz ne renferme guère que le quart ou le cinquième de l'oxygène qui correspond à l'azote dans l'air atmosphérique.

Mais on peut arriver à une conclusion plus positive en comparant les résultats précédents à ceux de l'analyse des gaz obtenus dans la distillation du bois en vases clos.

Les gaz correspondant à la première période de la distillation en vases clos, c'est-à-dire à l'apparition de fumées abondantes, épaisses et piquantes, ont donné à l'analyse :

Acide carbonique	44,9
Oxyde de carbone.	36,8
Hydrogène	16,8
Azote et perte.	1,5
	100,0

A la fin de la distillation, quand les gaz dégagés brûlaient à l'air avec une flamme bleue, l'analyse a donné :

Acide carbonique.	29,2
Oxyde de carbone.	24,9
Hydrogène	44,2
Azote et perte.	1,7
	100,0

L'expérience de distillation dans laquelle on a fait les deux analyses qui précèdent a donné, en charbon, 25 pour 100 du poids du bois, et ce charbon perdait encore, par une forte calcination dans un creuset fermé, 9,4 pour 100 de son poids.

Supposons que l'oxygène atmosphérique, dans la carbonisation en meules, ne produise que de l'acide carbonique, et retranchons l'azote et l'acide carbonique correspondant (20,8 d'acide carbonique pour 79,2 d'azote), nous trouverons les restes suivants, qui représenteraient, dans cette hypothèse, la composition des gaz produits par la distillation du bois :

Première période. — Fumées blanches épaisses.

Acide carbonique.	12,6	39,1
Oxyde de carbone.	9,7	30,0
Hydrogène	9,9	30,9
	32,2	100,0

Deuxième période. — Fumées claires.

Acide carbonique	7,0	28,0
Oxyde de carbone.	5,7	22,8
Hydrogène	12,3	49,2
	25,0	100,0

On voit que, dans cette supposition, faite par Ebelmen, les gaz provenant de la carbonisation dans les meules auraient une composition

semblable à celle des gaz produits dans la distillation en vases clos, surtout vers la fin de l'opération. Dans les deux cas, la proportion d'acide carbonique et celle de l'oxyde de carbone vont en diminuant du commencement à la fin de l'opération, tandis que l'hydrogène augmente. L'apparition des fumées blanches et transparentes, dans la carbonisation en meules, indique que les gaz ne traversent plus qu'un combustible de composition uniforme, et les résultats des analyses doivent être alors comparables à ceux que donne l'analyse vers la fin de l'opération en vases clos. Les gaz qui accompagnent les fumées blanches et épaisses dans la carbonisation en meules correspondent au contraire à des combustibles de composition variable, et ne peuvent pas être exactement comparables aux premiers produits de la distillation du bois en vases clos.

En partant de ces résultats, Ebelmen est arrivé aux deux conclusions suivantes, qu'il a regardées comme fondamentales pour la théorie de l'opération :

1° L'oxygène de l'air qui pénètre dans la meule par les évents d'admission se change complétement en acide carbonique, sans mélange d'oxyde de carbone.

2° L'oxygène de l'air se porte en entier sur le charbon déjà formé, et son action est nulle sur les produits de la distillation du bois, en sorte que celle-ci s'opère de la même manière qu'en vases clos.

Ces deux principes, une fois posés, permettent d'apprécier assez nettement ce qui se passe dans la carbonisation du bois en meules. Nous avons vu qu'on allume la meule par le centre, et que l'on conduit l'opération en perçant des évents du sommet à la base du cône. La carbonisation s'opère donc de haut en bas et du centre à la circonférence. La surface de séparation entre le charbon déjà formé et le bois paraît être celle d'un tronc de cône renversé, dont l'axe serait celui de la meule et dont l'angle irait constamment en s'ouvrant, à mesure que la carbonisation s'approche de la base de la meule. Cette manière de concevoir la marche de l'opération paraît s'accorder en tous points avec les résultats des analyses, ainsi qu'avec les circonstances que présente la carbonisation. Pour concevoir, en effet, que l'oxygène se change seulement en acide carbonique, il faut nécessairement admettre que l'air ne traverse pas une épaisseur considérable de charbon incandescent, et qu'ainsi la combustion du charbon s'opère constamment à la surface de séparation, entre le charbon produit et le bois incomplétement distillé. Le refroidissement dû à l'absorption de chaleur latente produite par la distillation du bois s'oppose à ce que l'acide carbonique, premier produit de la combustion, puisse se changer en oxyde de carbone ; en effet, on sait que cette transformation a besoin, pour s'effectuer, d'une température élevée.

Une expérience directe, faite par Ebelmen à Audincourt, a confirmé

très nettement les conclusions qui précèdent. Une meule de 30 stères de bois a été montée d'après le procédé ordinaire, et l'on a conduit la carbonisation comme d'habitude. Quand les évents de dégagement sont arrivés à la moitié de la hauteur de la meule, on a découvert la meule et l'on en a enlevé une moitié afin de voir la répartition du bois et du charbon dans la meule vers le milieu de l'opération (pl. VIII, fig. 3).

Toute la partie centrale de la meule ABCD était convertie en charbon entassé inégalement. La partie extérieure, qui serait engendrée par la révolution du triangle ABE autour de l'axe de la meule, était formée par du bois qui n'avait pas même éprouvé un commencement de dessiccation. Les lignes AB et CD marquaient très nettement la séparation entre le bois et le charbon. On voyait des bûches, charbonnées à leur extrémité, et ayant conservé leur état naturel à un décimètre de la partie complétement carbonisée.

On se représente facilement la marche de la carbonisation en concevant que la génératrice AB du tronc du cône, qui marque la séparation entre le bois et le charbon, aille en s'inclinant de plus en plus sur le plan horizontal, jusqu'à ce qu'elle se confonde avec lui.

Propriétés générales du charbon de bois.

Le charbon de bois est dense lorsqu'il provient de la calcination d'un bois dur, et très léger lorsqu'il a été préparé avec les différentes espèces de bois blancs.

La combustibilité du charbon de bois varie avec sa densité ; le charbon de chêne, qui est très dense, s'enflamme plus difficilement que le charbon de bourdaine, qui est très léger : aussi ce dernier est-il préféré pour la préparation de la poudre à tirer.

La méthode que l'on a employée pour carboniser le bois exerce aussi de l'influence sur la combustibilité du charbon, et l'on peut dire que le charbon préparé par distillation est toujours plus léger et plus combustible que celui qui a été obtenu par la carbonisation en plein air.

Le charbon ne commence à brûler qu'à la température de 240° : au moment où on le sort des meules, il est souvent très pyrophorique. Introduit dans les magasins lorsqu'il est encore chaud, il s'embrase quelquefois spontanément ; cette inflammabilité est due à la propriété que possède le charbon de condenser dans ses pores une grande quantité d'air atmosphérique.

Le charbon de bois retient une certaine quantité d'hydrogène qu'il n'abandonne que par une calcination prolongée au rouge vif.

Le charbon décompose l'eau à la température rouge. L'hydrogène de l'eau devient libre, et son oxygène s'unit au carbone pour former de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

Cette décomposition se fait ordinairement dans un tube de porcelaine rempli de braise que l'on a préalablement calcinée afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore. Ce tube communique d'une part avec une petite cornue contenant de l'eau, et de l'autre avec un tube de dégagement qui permet de recueillir les gaz. Lorsque le charbon est incandescent, on porte à l'ébullition l'eau de la cornue, et la vapeur d'eau, en passant lentement sur le charbon, donne naissance à des gaz qu'on reçoit dans des éprouvettes.

Ces gaz ne présentent pas toujours la même composition, car l'acide carbonique étant lui-même décomposé par le charbon, produit des quantités variables d'oxyde de carbone : ils ne contiennent que des traces d'hydrogène carboné. Cela se conçoit, puisque tous les carbures d'hydrogène se décomposent en charbon et en hydrogène à la température même à laquelle a lieu la décomposition de l'eau par le charbon.

Un mélange gazeux provenant de la décomposition de l'eau par le charbon a présenté la composition suivante :

Hydrogène	56,03	
Oxyde de carbone	29,15	
Acide carbonique	14,65	
Hydrogène carboné	0,17	
	100,00	(M. Bunsen.)

La proportion de cendres que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois qui l'ont produit. C'est ce que prouvent les résultats suivants :

1000 de bois de	tilleul donnent	50	de cendres.	
—	chêne	25	—	
—	faux ébénier	12	—	
—	bouleau	10	—	
—	sapin	8	—	
—	charme	26	—	
—	hêtre	30	—	(M. Berthier.)

On obtient un charbon exempt de cendres, propre à divers usages de laboratoire, en calcinant en vases clos certaines matières organiques, comme le sucre, qu'il est facile de purifier par cristallisation. Ce charbon se présente sous la forme d'une masse boursouflée, qui s'est moulée sur les parois du vase où la calcination s'est effectuée ; cela tient à ce que la matière qui l'a fourni est entrée en fusion avant de se décomposer.

Le charbon de bois est très poreux : il absorbe, pendant son refroidissement, une grande quantité de gaz et de vapeur d'eau ; le charbon ordinaire exposé à l'air contient 10 à 12 pour 100 d'eau ; il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

En le calcinant, on lui fait perdre les gaz qu'il a absorbés ; il est ainsi transformé en *braise* et conduit la chaleur et l'électricité : dans cet état,

il peut servir à envelopper le pied des paratonnerres, pour faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le sol.

Un morceau de charbon qui sort d'un haut fourneau par l'ouverture pratiquée pour l'écoulement des scories, et qui a été soumis par conséquent à une température très élevée, conduit assez bien la chaleur pour qu'il soit impossible de le tenir à la main lorsqu'on fait rougir une de ses extrémités.

Lorsqu'on fait communiquer deux morceaux de charbon calcinés et taillés en pointe avec les pôles d'une forte pile, et qu'on rapproche graduellement leurs extrémités, on voit apparaître une clarté des plus vives qui ne peut être comparée qu'à celle du soleil ; cette lumière n'est pas plus intense dans l'air que dans le vide : aussi l'expérience se fait-elle ordinairement dans une cloche où le vide a été fait préalablement, afin que les charbons se détruisent moins vite par la combustion. On voit la pointe du charbon placé au pôle négatif de la pile se creuser, tandis que le charbon placé au pôle positif se recouvre d'un dépôt charbonneux ; ce qui semble indiquer qu'il s'est fait un transport de charbon d'un pôle à l'autre.

Le charbon de bois a la propriété d'absorber les matières colorantes ; il peut même former des combinaisons insolubles avec un grand nombre de corps inorganiques solubles, tels que le sulfure de potassium, ainsi que M. Chevreul l'a reconnu le premier. Le charbon précipite l'iode de sa dissolution dans l'iodure de potassium, la chaux, l'azotate de plomb, et la plupart des sous-sels métalliques de leurs dissolutions dans l'eau. Il sépare aussi les acides métalliques de leurs dissolutions dans les alcalis. Une dissolution d'acétate ou d'azotate de plomb soumise à l'action du charbon, renferme, au bout de quelque temps, de l'acide acétique ou de l'acide azotique libre. (M. Payen, M. Graham.)

Le charbon d'os, lavé ou non lavé à l'acide chlorhydrique, agit plus énergiquement que le charbon de bois sur les dissolutions métalliques ; mais les autres charbons d'origine animale n'ont qu'une action très faible. En général, l'action d'un charbon quelconque sur une dissolution est favorisée par la chaleur. Un grand nombre de matières organiques autres que des matières colorantes, les principes amers du houblon, de la gentiane, de l'aloès, le tannin, le sulfate de quinine, etc., peuvent être séparés de leurs dissolutions aqueuses par le charbon, et surtout par le noir animal. Plusieurs résines sont aussi précipitées de leurs dissolutions alcooliques par le charbon. (M. Chevallier.)

Lorsqu'on veut constater la nature des corps solubles contenus dans une liqueur, il faut donc se garder d'employer, pour décolorer le liquide, le charbon, qui pourrait déterminer la précipitation des substances solubles que l'on recherche : ces considérations sont surtout importantes dans des analyses de médecine légale.

Il est probable que les corps absorbés par le charbon contractent avec lui une sorte d'adhérence, et se fixent à sa surface comme les mordants et les matières colorantes à la surface des tissus. Les matières organiques qui ont été absorbées par le charbon, peuvent être retirées sans avoir subi de modification.

Le charbon de bois jouit aussi de la propriété d'absorber les gaz, sans cependant se combiner avec eux.

On constate facilement ce fait en éteignant dans du mercure des morceaux de charbon incandescents, et les faisant ensuite monter dans des éprouvettes contenant différents gaz. Les gaz sont rapidement absorbés.

Le volume de gaz absorbé est variable avec la nature du gaz. On peut dire, d'une manière générale, que les gaz qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon, sont les plus solubles dans l'eau. C'est ce qu'indique le tableau suivant :

1 mesure	de charbon	de bois absorbe	90	mesures de gaz	ammoniac.
1	—	—	85	—	acide chlorhydrique.
1	—	—	65	—	acide sulfureux.
1	—	—	55	—	acide sulfhydrique.
1	—	—	40	—	protoxyde d'azote.
1	—	—	35	—	acide carbonique.
1	—	—	35	—	bicarbure d'hydrogène.
1	—	—	9,42	—	oxyde de carbone.
1	—	—	9,25	—	oxygène.
1	—	—	7,50	—	azote.
1	—	—	1,75	—	hydrogène.

(Th. de Saussure.)

Les gaz absorbés se dégagent lorsque le charbon vient à être soumis à l'action du vide, ce qui prouve qu'ils n'étaient pas retenus en combinaison.

La condensation des gaz par le charbon favorise leur action sur d'autres corps : ainsi le charbon de bois, saturé de gaz acide sulfhydrique et introduit dans l'oxygène, produit une détonation ; il se forme de l'eau et de l'acide sulfureux ; si l'oxygène est mêlé à de l'azote, l'action est plus lente ; l'hydrogène seul est brûlé, et il se forme un dépôt de soufre. (M. Thenard.)

La propriété absorbante du charbon a été utilisée dans l'industrie ; cette propriété fait qu'on se sert du charbon comme désinfectant et comme préservant de la putréfaction les matières animales.

Certains charbons, provenant de matières végétales calcinées, sont employés comme couleurs noires. Le *noir d'Espagne* se prépare en carbonisant des débris de liége ; le *noir de vigne* est du charbon de sarments ; le *noir de pêche* s'obtient en calcinant des noyaux de pêche, etc.

CHARBON ANIMAL.

On donne le nom de *charbon animal* à un mélange de charbon très divisé et de sels terreux, qui provient de la calcination des os en vases clos.

Ce corps possède à un haut degré la propriété décolorante qu'il doit à la grande division du charbon qu'il contient ; un charbon compacte et non poreux n'exerce aucune action sur les matières colorantes. (M. Bussy ; MM. Payen et Desfosses.)

Le charbon animal est principalement employé dans la fabrication du sucre : il se trouve, dans le commerce, en poudre ou en grains.

Lorsqu'il a été appliqué, pendant un certain temps, à la décoloration des sirops de sucre, il perd ses propriétés décolorantes. On le *revivifie* en le faisant bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau ordinaire, et en le calcinant ensuite, seul ou avec des os, dans les fours qui servent à la fabrication du noir neuf, ou dans des fours d'une construction spéciale.

L'acide chlorhydrique que l'on emploie dans la revivification du noir animal, sert à dissoudre la chaux qu'on emploie dans la fabrication et qui est en partie absorbée par le charbon.

Quelques fabricants, pour revivifier le charbon animal, commencent par l'abandonner à lui-même pendant plusieurs semaines. Il se développe dans sa masse une fermentation que l'on attribue à la présence du sucre et des matières organiques. Le charbon est ensuite soumis à la calcination.

Quelquefois on revivifie le noir animal en le soumettant simplement à l'action de la vapeur d'eau qu'on fait circuler dans des cylindres en fer chauffés au rouge où l'on place le noir à revivifier.

Le noir animal peut être revivifié plusieurs fois. Comme il se forme toujours un peu de poussière dans chaque opération, on passe le charbon revivifié à travers un crible qui retient le noir en grains et laisse passer *le noir fin* qui sert dans les raffineries.

La revivification du noir est une opération importante, car le prix du noir neuf est assez élevé, et la quantité du noir animal employé dans la fabrication du sucre indigène atteint, dans certaines usines, le tiers du poids du sucre produit.

Préparation du noir animal.

On prépare ordinairement le noir animal dans des fours de grande capacité, où l'on introduit des marmites en fontes remplies d'os destinés à être calcinés. Ces marmites, placées les unes sur les autres, se ferment mutuellement ; la dernière seule porte un couvercle.

Une faible quantité de combustible suffit pour commencer la calcination ; en effet, dès que les gaz qui se dégagent des os sont embrasés, la chaleur devient assez forte pour continuer la carbonisation.

Quand les marmites sont froides, on en retire le charbon qui a conservé la forme des os ; le charbon est alors concassé dans un moulin et passé au crible. On produit ainsi le noir *en poudre* et le noir *en grains*.

Lorsqu'on se propose d'employer, dans les laboratoires, le noir en poudre comme décolorant, il est indispensable de le traiter préalablement par l'acide chlorhydrique et de le laver ensuite à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de sels calcaires. Sans cette précaution, le noir animal abandonnerait une certaine quantité de chaux aux liqueurs acides soumises à son action et les rendrait impures.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

Le carbone se combine avec l'oxygène dans les proportions suivantes :

Oxyde de carbone.	= CO ;
Acide carbonique	= CO^2 ;
Acide oxalique	= C^2O^3,HO ;
Acide mésoxalique	= C^3O^4 ;
Acide rhodizonique	= $C^7O^7,3HO$;
Acide croconique.	= C^5O^4,HO ;
Acide mellitique.	= C^4O^3,HO.

OXYDE DE CARBONE. CO.

C	75,00	42,85	2 vol.
O	100,00	57,15	1 vol.
	175,00	100,00	Éq. en vol. 2 vol.

Ce gaz a été découvert par Priestley ; sa véritable nature fut établie par Clément Desormes.

Propriétés.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, insipide, inodore, d'une densité égale à 0,967, complétement neutre, et à peine soluble dans l'eau.

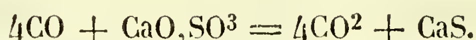
Il est combustible et brûle avec une flamme bleue caractéristique, en produisant de l'acide carbonique : $CO + O = CO^2$.

On a cru pendant longtemps que l'oxyde de carbone n'exerçait que peu d'action sur l'économie animale, mais les recherches de M. Leblanc démontrent au contraire que ce gaz est très délétère, et qu'une atmosphère qui contient $\frac{1}{100}$ d'oxyde de carbone devient mortelle pour un oiseau.

Ce fait est important pour l'hygiène ; en effet, l'oxyde de carbone prend naissance dans les foyers toutes les fois que le charbon s'y trouve en grand excès, et si les produits de la combustion viennent à s'introduire dans une pièce, soit par des conduits de calorifères en mauvais état, soit parce que la clef d'un poêle aurait été fermée, l'oxyde de carbone produit des maux de tête, des vertiges, et un commencement d'asphyxie que l'on attribuait jusqu'à présent à tort à l'acide carbonique.

Le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'ammoniaque, et en général les sels de cuivre au minimum, absorbent rapidement l'oxyde de carbone. (M. Leblanc.)

L'oxygène peut, sous l'influence de la chaleur, transformer facilement l'oxyde de carbone en acide carbonique. Plusieurs oxydes sont réduits par l'oxyde de carbone ; c'est principalement sur cette propriété que repose la métallurgie du fer. L'oxyde de carbone décompose également un grand nombre d'oxysels à cause de son affinité pour l'oxygène. C'est ainsi qu'il transforme le sulfate de chaux en sulfure de calcium, à une température rouge, en passant à l'état d'acide carbonique :



$$4CO + CaO,SO^3 = 4CO^2 + CaS.$$

L'oxyde de carbone réduit à froid la dissolution de chlorure d'or. Cette réaction peut servir quelquefois à reconnaître l'oxyde de carbone. (M. Levol.)

Lorsqu'on expose à l'action de la radiation solaire un volume de chlore, mêlé d'un égal volume d'oxyde de carbone, le mélange diminue de moitié, et il se forme un gaz particulier qui a reçu le nom d'*acide chloroxycarbonique*.

Ce composé a pour densité 3,438, sa formule est COCl ; elle représente 2 volumes de chlore et 2 volumes d'oxyde de carbone condensés en 2 volumes ; en effet, la densité du chlore 2,44, ajoutée à la densité de l'oxyde de carbone 0,967, donne le nombre 3,407 qui est sensiblement égal à la densité de l'acide chloroxycarbonique.

On peut considérer ce corps comme de l'acide carbonique dans lequel un équivalent d'oxygène serait remplacé par un équivalent de chlore.

L'acide chloroxycarbonique est décomposé par l'eau, et transformé en acide carbonique et acide chlorhydrique : $COCl + HO = CO^2 + HCl$.

Le gaz chloroxycarbonique n'est pas décomposé par l'étincelle électrique, même quand il est mêlé à l'oxygène ou à l'hydrogène. Il se combine avec quatre fois son volume de gaz ammoniac, en produisant un corps blanc, volatil, qu'une petite quantité d'eau décompose en chlorhydrate et en carbonate d'ammoniaque avec dégagement de gaz ammoniac.

L'antimoine, l'arsenic, décomposent l'acide chloroxycarbonique, s'emparent du chlore qu'il contient et régénèrent l'oxyde de carbone.

En agissant sur les oxydes, l'acide chloroxycarbonique donne naissance

à des chlorures et à des carbonates : $2MO + COCl = MCl + MO,CO^2$; avec les métaux il forme de l'oxyde de carbone et des chlorures métalliques.

Berzelius considérait l'acide chloroxycarbonique comme une combinaison d'acide carbonique et d'un chlorure de carbone CCl^2 correspondant à l'acide carbonique :



$$(COCl)^2 = CCl^2,CO^2.$$

De là le nom d'*aci-chloride carbonique* que Berzelius a donné à ce composé.

On peut obtenir de l'acide chloroxycarbonique en faisant passer rapidement un courant d'oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine ; mais le produit préparé ainsi retient ordinairement de l'oxyde de carbone libre. (M. Hoffmann.)

Analyse de l'oxyde de carbone.

Cette analyse est fondée sur la propriété que possède l'oxyde de carbone d'être transformé par l'oxygène, sous l'influence de l'étincelle électrique, en acide carbonique dont la composition est connue.

1 volume d'oxyde de carbone exige, pour être transformé en acide carbonique, 1/2 volume d'oxygène, et donne naissance à 1 volume d'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien. 1 volume d'oxyde de carbone ne contient donc que 1/2 volume d'oxygène.

Si l'on retranche de la densité de l'oxyde de carbone la demi-densité de l'oxygène, le reste représente la quantité de carbone unie à ce dernier gaz :

0,96700	densité de l'oxyde de carbone ;
0,55286	demi-densité de l'oxygène ;
0,41414	quantité de carbone contenue dans 1 volume d'oxyde de carbone.

Ce nombre 0,41414 représente par hypothèse 1 volume de vapeur de carbone : donc 1 volume d'oxyde de carbone est formé de 1 volume de vapeur de carbone et de 1/2 volume d'oxygène.

La formule CO correspond à 2 volumes de ce gaz.

Préparation.

Les oxydes difficiles à réduire donnent de l'oxyde de carbone lorsqu'on les chauffe avec du charbon ; tandis que les oxydes qui sont d'une réduction facile produisent de l'acide carbonique. En se fondant sur cette observation, on peut préparer l'oxyde de carbone en chauffant au rouge, dans une cornue de grès, un mélange de charbon et d'oxyde de zinc : $ZnO + C = CO + Zn$. C'est même ainsi que Priestley a fait la découverte de ce gaz.

L'oxyde de carbone se forme dans les foyers lorsque l'air ne s'y trouve pas en excès ; la flamme bleue que l'on observe souvent à la partie supérieure d'un fourneau recouvert de son dôme, provient en grande partie de la combustion de l'oxyde de carbone.

On peut préparer facilement l'oxyde de carbone en faisant passer un courant d'acide carbonique sur des charbons chauffés au rouge dans un tube de porcelaine. La réaction est exprimée par la formule suivante : $CO^2 + C = 2CO$.

Il est à remarquer que dans cette réaction l'acide carbonique double de volume en se changeant en oxyde de carbone. En effet, CO^2 représente 2 volumes, et 2CO, 4 volumes. Cette transformation de l'acide carbonique, qui est un gaz non inflammable, en oxyde de carbone, gaz combustible, est utilisée dans les arts métallurgiques.

On produit encore de l'oxyde de carbone en chauffant au rouge du carbonate de chaux ou de baryte avec un excès de charbon ou de fer ; $CaO,CO^2 + C = CaO + 2CO$. On opère en général sur un mélange de 9 parties de craie et 1 partie de charbon.

Le procédé que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires pour préparer l'oxyde de carbone, consiste à décomposer dans un petit ballon l'acide oxalique cristallisé ou le bi-oxalate de potasse (sel d'oseille) par un excès d'acide sulfurique monohydraté. On prend 1 partie de sel d'oseille ou d'acide oxalique et 5 parties d'acide sulfurique concentré : $C^2O^3,3HO + SO^3,HO = SO^3,4HO + CO + CO^2$.

L'acide oxalique ne peut exister à l'état anhydre ; quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré qui tend à le déshydrater, il se décompose en $CO + CO^2$, c'est-à-dire en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. On absorbe l'acide carbonique avec la potasse, et l'oxyde de carbone reste parfaitement pur. Un semblable lavage est nécessaire dans la plupart des cas où l'on prépare l'oxyde de carbone, parce qu'il est rare qu'il se forme sans être mêlé d'acide carbonique.

Dans cette préparation on peut remplacer l'acide oxalique par le sucre ; on opère sur un mélange de 4 parties d'acide sulfurique concentré et d'une partie de sucre de canne ; il suffit de chauffer très modérément. (M. Filhol.)

ACIDE CARBONIQUE. CO^2.

C	75,00	27,27	2 vol.
O^2.	200,00	72,73	2 vol.
	275,00	100,00	Éq. en vol. 2 vol.

Historique.

La découverte de l'acide carbonique remonte au XVIe siècle ; ce gaz est le premier que les anciens chimistes aient appris à distinguer de l'air atmosphérique.

Paracelse et Van Helmont reconnurent que les pierres calcaires laissent dégager par la calcination un *air* particulier qu'ils appelèrent *acide crayeux*. De plus, Van Helmont constata que ce même acide se produit dans la fermentation des liquides sucrés, dans la combustion du charbon, et se rencontre dans certaines excavations naturelles, telles que la *Grotte du Chien* dans les environs de Naples.

Hales, au XVIIe siècle, démontra que l'acide carbonique entre pour une proportion considérable dans la composition des pierres calcaires, et Black, dans le siècle suivant, prouva que l'acide carbonique produit par la combustion et la fermentation est absorbé par les alcalis, les neutralise, et qu'après cette absorption les alcalis font effervescence avec les acides.

Priestley, à la fin du siècle dernier, reconnut l'existence de l'acide carbonique dans l'air atmosphérique, et Lavoisier, en 1775, établit la composition de ce gaz, en démontrant par la synthèse qu'il est formé d'oxygène et de carbone. Lavoisier entreprit même de fixer les rapports de ses deux éléments en brûlant un poids connu de charbon dans un excès d'oxygène et en pesant l'acide carbonique obtenu, après l'avoir absorbé dans une série de flacons remplis de potasse caustique. Il trouva que l'acide carbonique était formé de 28 de carbone, et de 72 d'oxygène.

Après Lavoisier, Berzelius évalua la proportion du carbone contenu dans l'acide carbonique à 27,65.

Enfin, MM. Dumas et Stas établirent la composition de l'acide carbonique par une méthode dont la précision ne laisse plus rien à désirer ; ils démontrèrent que ce gaz contient pour 100 parties 27,27 de carbone.

Nous avons à examiner l'acide carbonique sous les trois états, *gazeux*, *liquide* et *solide*.

ACIDE CARBONIQUE GAZEUX.

L'acide carbonique gazeux est incolore, d'une saveur à peine sensible et légèrement aigre, d'une odeur très faible et un peu piquante ; sa densité est 1,5290. Ce gaz est impropre à la combustion et à la respiration. Il rougit la teinture bleue de tournesol, à la manière des acides faibles, en lui donnant une nuance vineuse, qui disparaît par l'exposition à l'air ou par l'ébullition de la liqueur. L'acide carbonique comprimé à 2 atmosphères dans un vase contenant de la teinture de tournesol lui

communique une teinte *pelure d'oignon*, comme l'acide sulfurique. (M. Malaguti.)

La chaleur la plus forte n'altère pas l'acide carbonique gazeux, qui toutefois est décomposé par une série d'étincelles électriques en oxygène et en oxyde de carbone ; phénomène d'autant plus singulier que, sous l'influence de l'étincelle électrique, l'oxygène et l'oxyde de carbone s'unissent et se changent en acide carbonique. On remarque pourtant que l'acide carbonique n'est jamais décomposé complétement par l'électricité.

Le soufre, l'azote, le chlore et l'iode, sont sans action sur l'acide carbonique libre ; mais l'hydrogène et le carbone le décomposent à une température élevée, lui enlèvent la moitié de son oxygène et le ramènent à l'état d'oxyde de carbone ; l'hydrogène forme de l'eau ; le carbone se transforme en oxyde de carbone.

Plusieurs métaux décomposent l'acide carbonique. Les uns, tels que le fer, le zinc, le manganèse, n'enlèvent à cet acide que la moitié de son oxygène ; les autres, comme le potassium et le sodium, le décomposent entièrement, en séparent le carbone et se convertissent en oxydes.

La densité de l'acide carbonique étant très considérable, on peut transvaser ce gaz d'une éprouvette dans une autre aussi facilement qu'un liquide. Elle permet du reste d'expliquer plusieurs phénomènes curieux ; ainsi à Pouzzole, près de Naples, dans la Grotte du Chien, on voit périr, en peu d'instants, les animaux de petite taille, tandis que les hommes peuvent y rester sans danger : les couches d'acide carbonique, contenues dans l'intérieur de la grotte, ne s'élevant pas au-dessus de 1 mètre 1/2, les animaux sont asphyxiés, sans que l'homme se trouve gêné dans sa respiration.

On reproduit le phénomène de la grotte de Pouzzole, en plongeant dans une éprouvette, remplie d'acide carbonique, un cylindre plein ou une éprouvette plus petite. De cette manière, on fait sortir de l'éprouvette un certain volume d'acide carbonique, que remplace un égal volume d'air lorsqu'on retire le cylindre. Il se forme ainsi deux atmosphères différentes, l'une d'air, l'autre d'acide carbonique, qui ne se mêlent qu'au bout d'un certain temps ; une bougie brûle dans la première, et s'éteint dans la seconde.

L'acide carbonique peut occasionner des asphyxies dans des cas qui ne sont malheureusement pas assez connus : ainsi, une cuve, remplie de jus de raisin en fermentation, placée à l'entrée d'une cave, peut dégager un volume d'acide carbonique assez considérable pour asphyxier les personnes qui se trouveraient dans l'intérieur de la cave.

En pareil cas, si l'on avait à retirer d'un endroit souterrain une personne atteinte d'asphyxie, on devrait, avant d'y pénétrer, y injecter de l'eau ammoniacale qui, en s'emparant de l'acide carbonique, en neutraliserait l'action sur l'économie. Les caves des environs de Paris, certains

puits et autres excavations, se remplissent souvent d'acide carbonique, provenant surtout de matières organiques en décomposition.

L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique à la pression ordinaire ; mais cette solubilité augmente considérablement avec la pression : en comprimant un mélange d'eau et d'acide carbonique, on obtient facilement un liquide contenant 5 ou 6 fois son volume d'acide carbonique. Cette compression du mélange d'acide carbonique et d'eau est employée pour la préparation des eaux dites *gazeuses*, et, en particulier, de l'eau de Seltz artificielle.

Les eaux gazeuses se font par deux procédés différents : le premier est un système de fabrication continue, dans lequel une pompe aspirante et foulante vient puiser, dans des réservoirs séparés, l'eau et l'acide carbonique pour les refouler ensuite, dans un appareil fermé, sous une pression de 4 à 6 atmosphères.

Le second procédé est un système de fabrication intermittente, dans lequel l'acide carbonique est produit dans l'appareil même où doit se faire la saturation, et se dissout dans l'eau en raison de la pression qu'il exerce sur ce liquide.

Dans les deux cas, l'acide carbonique s'obtient par l'action de l'acide sulfurique sur la craie ; il se forme de l'acide carbonique et du sulfate de chaux. Comme ce dernier sel est très peu soluble dans l'eau, il viendrait se déposer bientôt à la surface du carbonate de chaux, en le préservant de l'action de l'acide sulfurique : il est donc indispensable d'agiter de temps en temps le mélange.

L'acide carbonique produit passe dans des appareils de lavage avant de se rendre dans le cylindre métallique où il doit se dissoudre.

L'acide sulfurique est l'acide qui convient le mieux à la fabrication des eaux gazeuses ; car l'acide chlorhydrique, dont l'emploi a été essayé, contient toujours de l'acide sulfureux, qui, se dégageant en partie au moment de la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de chaux, se dissout dans l'eau et lui communique une saveur désagréable.

Le mode de fabrication des eaux gazeuses, par le procédé continu, présente un avantage réel dans les grandes fabriques, mais il nécessite un matériel considérable et un travail non interrompu ; car lorsqu'on cesse de faire fonctionner l'appareil pendant quelques jours, les cuirs se dessèchent, prennent un mauvais goût, et l'aspiration devient difficile.

Le système de fabrication intermittente qui paraît présenter le plus d'avantages est celui que l'on doit à MM. Vernaux et Barruel, et qui a été perfectionné récemment par M. Savaresse.

L'appareil de M. Savaresse (pl. XV, fig. 1) est facile à manœuvrer, peu embarrassant, et paraît à l'abri de toute explosion. Il se compose d'un vase générateur en cuivre dans lequel est introduit le mélange d'acide sulfurique étendu et de carbonate de chaux. L'acide carbonique passe

successivement dans deux vases laveurs, puis arrive dans un cylindre saturateur métallique que l'on peut faire osciller pour accélérer la saturation.

Cinq minutes suffisent pour préparer un cylindre d'eau gazeuse à 10 atmosphères. Cet appareil peut fabriquer 1000 bouteilles par jour. En voici la description détaillée :

A, vase en cuivre, doublé de plomb, dans lequel se produit l'acide carbonique. B, tube qui sert à introduire dans le vase A la cartouche de craie. C, obturateur fermé à vis, du tube B. D, agitateur, armé à son pourtour de pointes recourbées, destinées à déchirer la cartouche contenant la craie : l'acide sulfurique se verse par la tubulure V, placée à la partie supérieure du vase A. E, tube servant à retirer de temps en temps le résidu de sulfate de chaux. F, premier laveur contenant du bicarbonate de soude : il est destiné à retenir les traces d'acide sulfurique entraînées par le gaz. G, second laveur, en cuivre étamé, contenant de la braise de boulanger. H, manomètre indiquant la pression du gaz dans l'intérieur de l'appareil. II, supports en fonte des différentes parties de l'appareil. J, cylindre en cuivre, étamé intérieurement, contenant l'eau qui doit se charger d'acide carbonique. Ce cylindre peut se mouvoir sur deux tourillons, dans un plan perpendiculaire à la ligne XY, comme on le voit sur la figure : le tube sur lequel il se meut est percé de trous qui livrent passage à l'acide carbonique produit dans le vase A. KK, tube qui sert à vider le cylindre J, lorsqu'on met en bouteille dans des bouteilles ordinaires; dans ce cas, le cylindre est retourné sens dessus dessous. L, robinet donnant passage à l'eau gazeuse lorsqu'on veut mettre en bouteille. M, enveloppe en cuivre dans laquelle on place la bouteille, et qui préserve le metteur en bouteilles des éclats de verre, en cas de rupture. O, levier servant à faire entrer de force le bouchon dans le col de la bouteille aussitôt qu'elle est remplie. P, robinet servant au dégagement de l'air contenu dans la bouteille; le tube T s'ouvre à l'air libre, dans ce cas. Q, tige mobile, qui se lève et s'abaisse à volonté; au moyen de cette tige, on serre la bouteille contre l'orifice par lequel s'échappe l'eau gazeuse; quand le bouchon est placé, on abaisse la tige et l'on retire la bouteille. S, robinet placé à une des extrémités du cylindre et qui permet de soutirer directement l'eau gazeuse dans les vases siphoïdes inventés par M. Savaresse. T, tube flexible faisant communiquer l'intérieur de la bouteille avec la partie inférieure du cylindre J.

L'eau chargée d'acide carbonique perd tout le gaz qu'elle contient quand on la chauffe ou qu'on l'expose dans le vide à la température ordinaire. Elle le perd également, mais avec lenteur, lorsqu'on l'abandonne à elle-même au contact de l'air.

L'acide sulfurique peut dissoudre son propre volume d'acide carbonique, quand on l'agite pendant longtemps au contact de ce gaz.

La propriété que possède l'acide carbonique de précipiter l'eau de chaux sert souvent à constater la présence de cet acide dans l'eau ou dans les gaz. L'acide carbonique mis en contact avec un excès d'eau de chaux y forme un précipité blanc, floconneux, insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans les acides chlorhydrique, azotique et acétique. Ce précipité étant soluble dans l'acide carbonique lui-même, on doit employer pour le former un excès d'eau de chaux ; on s'assure que la chaux est en excès, au moyen d'un papier rouge de tournesol qui doit être ramené au bleu : sans cette précaution l'acide carbonique pourrait échapper à l'observation, avec d'autant plus de facilité que sa proportion serait plus considérable.

Le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à l'aide d'un excès d'acide carbonique, s'en sépare lorsque ce gaz se dégage sous l'influence de la chaleur, par le contact des corps divisés ou par la seule action de l'air. C'est ainsi que se produisent les dépôts calcaires dans les chaudières à vapeur et dans les tuyaux de conduite des eaux.

Préparation de l'acide carbonique gazeux.

On obtient l'acide carbonique gazeux :

1° En faisant brûler du charbon dans un excès d'air ;

2° En soumettant à la calcination le carbonate de chaux, qui perd son acide carbonique et donne de la chaux caustique ;

3° En décomposant le carbonate de chaux par un acide.

Ce dernier procédé est généralement employé dans les laboratoires.

On peut se servir d'acide sulfurique pour préparer l'acide carbonique : $SO^3,HO + CaO,CO^2 = CaO,SO^3 + CO^2 + HO$. Il faut étendre cet acide de 10 à 12 fois son volume d'eau et agiter sans cesse le mélange, parce que le sulfate de chaux, qui est peu soluble, recouvrirait le carbonate de chaux et l'empêcherait d'être attaqué par l'acide encore libre.

On remplace ordinairement l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, qui forme avec le carbonate de chaux du chlorure de calcium, qui est très soluble dans l'eau :



$$CaO,CO^2 + HCl = CaCl + CO^2 + HO.$$

On met du marbre blanc concassé dans un flacon à deux tubulures qui est à moitié rempli d'eau ; en versant de temps en temps de l'acide chlorhydrique par un tube à entonnoir on obtient un dégagement de gaz très régulier. Si l'on se servait de craie, au lieu de marbre, on aurait une effervescence très vive, difficile à régler. Le gaz passe dans un flacon laveur où il abandonne l'acide chlorhydrique qu'il aurait pu entraîner.

L'acide carbonique gazeux peut être recueilli sur l'eau ou sur le mercure.

ACIDE CARBONIQUE LIQUIDE.

L'acide carbonique a été liquéfié pour la première fois par M. Faraday, en décomposant, dans un tube de verre fermé aux deux bouts, un carbonate par l'acide sulfurique. Ce chimiste reconnut qu'à la température de 0°, l'acide carbonique se liquéfie sous une pression d'environ 36 atmosphères.

Ce mode de liquéfaction avait le double inconvénient de présenter des dangers pour l'opérateur et de ne donner que de petites quantités d'acide carbonique liquide. M. Thilorier proposa, il y a quelques années, un appareil qui permet de préparer à la fois plusieurs kilogrammes d'acide carbonique liquide (pl. XIII, fig. 7).

Le principe de l'appareil de M. Thilorier est le même que celui de M. Faraday; seulement le carbonate est décomposé dans un cylindre métallique qui peut supporter une pression énorme. On produit l'acide carbonique liquide en décomposant par l'acide sulfurique monohydraté le bicarbonate de soude :



$$SO^3,HO + NaO,(CO^2)^2,HO = 2HO + 2CO^2 + NaO,SO^3.$$

L'appareil se compose d'un cylindre en fonte, garni de cercles de fer, dans lequel on introduit 2 kilogrammes de bicarbonate de soude que l'on mélange à 3 litres 1/2 d'eau. On verse ensuite l'acide sulfurique dans un tube en cuivre qui est maintenu dans une position verticale au milieu du bicarbonate alcalin.

Le cylindre générateur est fermé au moyen d'une forte vis appliquée sur une lame en plomb dont la malléabilité permet d'obtenir une fermeture hermétique.

Le cylindre étant suspendu à son centre, on lui imprime un mouvement oscillatoire qui déverse lentement l'acide sulfurique sur le bicarbonate; la réaction se détermine, et l'acide carbonique ne trouvant pas d'issue, produit une pression de près de 100 atmosphères qui détermine sa liquéfaction.

Ce moment de l'opération présenterait du danger si l'acide sulfurique était déversé trop rapidement sur le carbonate, une faible élévation de température suffisant pour augmenter la pression de plusieurs atmosphères.

C'est en faisant osciller trop rapidement le cylindre générateur que M. Hervy, préparateur de chimie à l'École de pharmacie, a déterminé la rupture de l'appareil dont les éclats l'ont atteint mortellement.

On remplace maintenant le cylindre en fonte par un cylindre de plomb sur lequel s'applique exactement une enveloppe épaisse en cuivre rouge, qui est consolidée par une armature en fer forgé. Cette armature se compose d'une série de cercles et de deux disques reliés par des tiges boulonnées.

Lorsque la liquéfaction est produite dans le cylindre, on opère la distillation de l'acide carbonique.

Le cylindre générateur est mis en communication au moyen d'un tube en cuivre avec un autre cylindre construit d'une manière analogue ; dès qu'on ouvre le robinet de communication, l'acide carbonique distille et se condense dans le second réservoir qu'on a eu soin de refroidir légèrement. Il suffit d'une différence de quelques degrés entre la température du générateur et celle du récipient pour que la distillation se fasse d'elle-même très rapidement.

On peut recommencer plusieurs fois l'opération que nous venons de décrire, et accumuler dans le cylindre condensateur jusqu'à 5 ou 6 litres d'acide carbonique liquide.

Pour résister plus efficacement aux énormes pressions nécessitées par la liquéfaction de l'acide carbonique, M. Thilorier a fait usage de robinets particuliers dont les ouvertures sont fermées par des balles de plomb qui se trouvent pressées par de fortes tiges en acier, et forment un véritable lut métallique. La figure 8''', pl. XIII, représente les détails d'un robinet de cette espèce.

On peut effectuer en petit la liquéfaction de l'acide carbonique et d'un grand nombre de gaz, en se servant de la dilatation d'un liquide sous l'influence de la chaleur, comme moyen de compression. On introduit du mercure dans un tube de verre très épais et effilé à l'une de ses extrémités que l'on met en rapport avec un autre tube qui laisse dégager de l'acide carbonique, après avoir chauffé le mercure jusqu'au point de le faire sortir du tube. Le liquide se refroidissant, une certaine quantité de gaz entre dans le tube dont la pointe est alors fermée au chalumeau. On chauffe ensuite le mercure qui se dilate en comprimant le gaz jusqu'à lui faire prendre l'état liquide, si le tube est suffisamment résistant.

(M. Berthelot.)

Propriétés de l'acide carbonique liquide.

L'acide carbonique liquide est incolore et très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; il ne se mêle pas à l'eau ; sa densité à 0° est 0,838.

La table suivante donne la tension de l'acide carbonique liquide aux différentes températures :

A 0° sa tension est de		36 atmosphères.	
A + 5°	—	40	—
A + 10°	—	44,5	—
A + 15°	—	50	—
A + 20°	—	56,5	—
A + 25°	—	64,5	—
A + 30°	—	73,5	—

On avait pensé, à une certaine époque, qu'il serait possible d'employer l'acide carbonique liquide pour produire, avec une faible élévation de température, une force motrice considérable ; mais les essais qui ont été faits dans cette direction n'ont pas donné les résultats que l'on espérait.

L'acide carbonique, en passant subitement de l'état liquide à l'état gazeux, produit un froid extraordinaire évalué à 100° environ au-dessous de zéro. En faisant arriver un jet d'acide carbonique liquide dans un flacon, ou dans la boîte métallique représentée (pl. XIII, fig. 8), on voit le vase se remplir presque entièrement d'une matière floconneuse, blanche comme de la neige, qui est de l'acide carbonique solide ; il s'est produit un refroidissement considérable, en raison de la grande quantité de chaleur latente ayant été absorbée par le liquide qui a repris l'état gazeux.

Lorsque cette expérience est faite à la température de 8 à 10°, le tiers environ de l'acide liquide est congelé ; à 30°, on en obtient dix fois moins qu'à 0°. Il est donc important, pour préparer l'acide carbonique solide, d'opérer autant que possible à une basse température.

(M. Thilorier.)

ACIDE CARBONIQUE SOLIDE.

L'acide carbonique, solidifié par le procédé que nous venons d'indiquer, se conserve pendant quelque temps à l'air libre, sans qu'il soit nécessaire de le soumettre à aucune pression. L'acide carbonique solide qui s'évapore librement à l'air, à la température et à la pression ordinaire, se maintient à — 78° ; le mélange d'éther et d'acide carbonique solide reste sensiblement à cette même température, mais il produit des effets frigorifiques beaucoup plus considérables, parce qu'il conduit la chaleur mieux que l'acide carbonique seul. Ces résultats ont été constatés récemment au moyen du thermomètre à air. (M. Regnault.)

L'acide carbonique solide se trouve à la température de 78° au-dessous de zéro, et pourtant il ne produit pas sur les organes un effet frigorifique aussi considérable qu'on pourrait le penser, ce qui tient sans doute à sa porosité, et surtout à l'atmosphère gazeuse qui l'environne. On augmente l'intensité du froid que peut produire l'acide carbonique solide en le mêlant à de l'éther, comme nous l'avons dit plus haut. Ce mélange peut solidifier en quelques secondes quatre fois son poids de mercure. Le mercure solidifié a l'apparence du plomb : on a pu en faire des pièces de monnaie, des médailles, etc., et conserver ces objets pendant un temps assez long en les entourant d'un mélange d'éther et d'acide carbonique solide. (M. Thilorier.)

L'effet produit sur les organes par l'acide carbonique solide, et surtout par un mélange de cet acide et d'éther, est comparable à celui d'une brûlure. Les fluides de l'économie animale sont solidifiés, le sang se

coagule et se durcit complétement : une vive inflammation ne tarde pas à se manifester dans l'organe soumis à l'influence de ce froid excessif.

Le mélange d'acide carbonique solide et d'éther peut être employé pour liquéfier le chlore, le protoxyde d'azote, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux, etc. Le cyanogène peut se liquéfier dans ce mélange, et même se solidifier.

On augmente l'intensité du froid que l'on peut produire avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, en plaçant ce mélange sous le récipient d'une machine pneumatique ; en y maintenant constamment le vide, la température s'abaisse à un tel point, que l'acide carbonique n'est pas alors plus volatil que l'eau à la température de 30°. En plaçant dans un pareil bain des tubes en verre ou en cuivre, dans lesquels des gaz peuvent être comprimés jusqu'à 40 atmosphères au moyen de pompes foulantes, on a obtenu des liquéfactions et des solidifications de gaz qu'on n'aurait pu produire par d'autres méthodes. Voici les résultats auxquels on est arrivé :

Gaz liquéfiés : hydrogène bicarboné, fluorure de silicium, acide chlorhydrique.

Gaz liquéfiés et ensuite solidifiés : acides iodhydrique, bromhydrique, sulfhydrique, sulfureux, hypochlorique, carbonique (ce dernier acide se présente alors sous la forme d'une masse vitreuse transparente) ; protoxyde d'azote, cyanogène, ammoniaque, chlore, hydrogène arsénié.

L'alcool est devenu épais comme l'huile, mais ne s'est pas solidifié.

Le bi-oxyde d'azote et l'oxyde de carbone n'ont donné aucun signe de liquéfaction. (M. FARADAY.)

Composition de l'acide carbonique.

Le charbon pur, en brûlant dans l'air ou dans l'oxygène, donne son propre volume d'acide carbonique.

Si donc on retranche de la densité de l'acide carbonique 1,5290, la densité de l'oxygène 1,1056, le reste, 0,4234, représentera le poids du carbone uni à 1,1056 d'oxygène dans 1,5290 d'acide carbonique.

A l'aide de ces nombres, on peut, par une proportion, trouver la composition en centièmes de l'acide carbonique :

$$1,5290 : 0,4233 :: 100 : x.$$
$$x = 27,68.$$

On a ainsi :

Carbone. . . .	= 27,68
Oxygène. . . .	= 73,32
	100,00

Ce mode de détermination ne présente pas le même degré d'exactitude que celui que MM. Dumas et Stas ont proposé il y a peu d'années. Ces chimistes ont fixé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique en brûlant du carbone parfaitement pur dans l'oxygène et en pesant l'acide carbonique qui résultait de cette combustion.

Leurs expériences ont été faites :

1° Sur du graphite naturel ;

2° Sur du graphite artificiel extrait d'une masse ferrugineuse, provenant d'un haut-fourneau ;

3° Sur du diamant.

Le graphite, avant d'être brûlé, avait été préalablement purifié en le soumettant à l'action de la potasse, de l'eau régale, du chlore sec, et laissait après la combustion des traces de cendres dont il a été tenu compte.

L'appareil de combustion de MM. Dumas et Stas est représenté (pl. XIV, fig. 1); le carbone est placé dans une nacelle de platine et chauffé au rouge dans un tube de porcelaine HG. On fait arriver par une des extrémités du tube un courant d'oxygène parfaitement pur et desséché au moyen des tubes F et D, contenant des fragments de ponce imbibés d'acide sulfurique très concentré ; l'acide carbonique produit par la combustion du carbone est absorbé dans une série de tubes K, L, M, N, contenant de la potasse solide et de la pierre ponce en petits fragments humectée d'une dissolution concentrée de potasse. Le tube J contient de la ponce sulfurique destinée à retenir les traces d'humidité que pourraient abandonner les bouchons des tubes I et G H. Le tube O renferme aussi de la ponce sulfurique ; il sert à condenser l'eau que le courant de gaz pourrait enlever à la dissolution de potasse employée pour absorber l'acide carbonique.

Quelque rapide que soit un courant d'oxygène dirigé sur du carbone pur (graphite ou diamant), placé dans un tube de porcelaine incandescent, l'acide carbonique, ainsi que nous l'avons déjà dit, ne se forme jamais sans être accompagné d'une proportion notable d'oxyde de carbone. Si ce dernier gaz n'était pas converti ultérieurement en acide carbonique, il passerait à travers les tubes sans être absorbé. Aussi fait-on passer les gaz, au sortir du tube G H, sur une colonne d'oxyde de cuivre contenue dans un tube I qu'on chauffe au rouge avant de commencer la combustion de carbone, et qu'on maintient à cette température pendant toute la durée de l'expérience. L'oxyde de carbone, en passant sur l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, se change entièrement en acide carbonique ($CO + CuO = Cu + CO^2$).

Après avoir dirigé lentement sur le carbone un volume d'oxygène triple ou quadruple de celui qui est nécessaire à sa combustion, ce qu'on peut toujours reconnaître approximativement, on laisse tomber le feu, et l'on fait passer dans l'appareil un courant d'air pour chasser l'oxygène, dont

les dissolutions sont saturées, et qui remplit tous les tubes. Cet air doit être préalablement dépouillé de son humidité et de son acide carbonique au moyen de tubes contenant de la potasse et de l'acide sulfurique.

La pesée des tubes K, L, M, N, O, avant et après l'expérience, fait connaître directement la quantité d'acide carbonique fournie par un poids connu de charbon pur.

Il résulte des analyses faites par MM. Dumas et Stas, que dans l'acide carbonique l'oxygène s'unit au carbone dans le rapport de 8 à 3 ; l'acide carbonique contient donc :

Carbone.	=	27,27
Oxygène	=	72,73
		100,00

L'acide carbonique est donc formé de 2 équivalents d'oxygène = 200 et de 1 équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente 2 volumes de cet acide ou 1 équivalent.

État naturel de l'acide carbonique.

L'acide carbonique existe dans l'air, dans toutes les eaux qui sont en contact avec l'atmosphère, dans les puits et les galeries des mines de houille, et dans un grand nombre de grottes ou de cavités.

La fermentation, la combustion, la décomposition spontanée des matières organiques ou celle qui résulte de l'action de la chaleur, la respiration de tous les animaux jettent dans l'atmosphère des quantités considérables d'acide carbonique que les végétaux décomposent incessamment sous l'influence de la lumière, en s'appropriant le carbone, et en restituant l'oxygène à l'air.

La nature présente l'acide carbonique à l'état de combinaison avec la plupart des oxydes métalliques, dans les marbres, la craie, les marnes, les carbonates de baryte, de strontiane, de fer, de cuivre, etc.

Les acides oxalique et mésoxalique seront étudiés dans la partie de cet ouvrage qui traite de la chimie organique.

ACIDE RHODIZONIQUE. $C^7O^7,3HO$.

C^7.	525,00	. . . .	42,85
O^7.	700,00	. . . .	57,15
	1225,00	. . . .	100,00

L'acide rhodizonique ne se produit pas en unissant directement le carbone à l'oxygène.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans de l'oxyde de carbone, ce gaz est absorbé par le métal et il se forme en même temps un dépôt de charbon. En traitant par l'eau le produit de cette réaction, on observe une effervescence assez vive due au dégagement d'un carbure d'hydrogène gazeux, et l'on voit la liqueur prendre une couleur rouge due à la présence du rhodizonate de potasse $C^7O^7,3KO$.

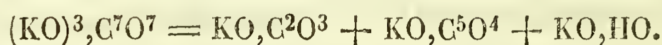
Dans la préparation du potassium par le carbonate de potasse et le charbon on obtient toujours une grande quantité d'une masse noirâtre, semblable à celle que donne l'action directe de l'oxyde de carbone sur le potassium, et qui, dans son contact avec l'eau, se change aussi en rhodizonate de potasse.

La composition du corps noir qui se forme dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le potassium n'est pas encore connue.

Propriétés.

L'acide rhodizonique est solide, incolore ; il cristallise en aiguilles fines ; sa saveur est aigrelette et astringente ; il rougit le tournesol, supporte une température de 100° sans s'altérer, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Tous les rhodizonates sont colorés en rouge ; ils sont formés de 3 équivalents de base et de 1 équivalent d'acide rhodizonique qui est, par conséquent, un acide tribasique. Les rhodizonates en dissolution dans l'eau sont décomposés par l'ébullition en oxalates et en croconates :



$$(KO)^3,C^7O^7 = KO,C^2O^3 + KO,C^5O^4 + KO,HO.$$

La présence d'un alcali en excès rend cette décomposition plus facile.

Préparation.

On obtient l'acide rhodizonique en décomposant par un acide le rhodizonate de potasse qu'on prépare en traitant d'abord par de l'alcool le corps noir produit dans la préparation du potassium ; l'alcool dissout l'excès de potasse qu'il contient ; on expose le résidu à l'influence de l'air humide pendant quelque temps : il se forme à la surface une poudre rougeâtre, qui est du rhodizonate de potasse.

On aurait pu soumettre immédiatement le corps noir à l'action de l'eau, mais alors une grande partie du rhodizonate se serait transformée en croconate et en oxalate de potasse.

En traitant le rhodizonate de potasse par de l'alcool rendu acide par l'acide sulfurique, il se précipite du sulfate de potasse, tandis que l'acide rhodizonique se dissout dans l'alcool. Cette dissolution donne par l'évaporation des cristaux d'acide rhodizonique.

ACIDE CROCONIQUE. C^5O^4,HO.

C^5.	375,00	48,39
O^4.	400,00	51,61
	775,00	100,00

L'acide croconique est solide, d'une couleur jaunâtre ; il peut cristalliser en petits prismes brillants : il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, agit fortement sur la teinture de tournesol. Sa saveur acide et astringente rappelle la saveur des sels de fer. Il supporte une température de 100° sans se décomposer.

Tous les croconates sont colorés en jaune. Ils ont pour formule générale MO,C^5O^4 ; l'acide croconique est donc un acide monobasique.

Préparation.

Les croconates se produisent, comme nous l'avons dit précédemment, dans la décomposition des rhodizonates par l'eau.

On isole l'acide croconique, en décomposant le croconate de potasse au moyen de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique qui dissout l'acide croconique, tandis que le sulfate de potasse se précipite.

On pourrait encore décomposer le croconate de potasse par l'acide hydrofluosilicique.

ACIDE MELLITIQUE. C^4O^3,HO.

C^4.	300,00	50,00
O^3.	300,00	50,00
	600,00	100,00

L'acide mellitique existe dans un minéral fort rare, appelé *mellite*, *pierre de miel*, *mellitate d'alumine*, qui a pour formule $Al^2O^3,3C^4O^3,18HO$. Il a été découvert par Klaproth, et étudié ensuite avec soin par MM. Wœhler, Liebig, Schwarz, etc.

Propriétés.

L'acide mellitique n'est pas connu à l'état anhydre. L'hydrate C^4O^3,HO est un corps solide, incolore ; il cristallise en prismes déliés ; sa saveur est franchement acide ; il supporte une température de 300° sans se décomposer et sans abandonner son eau ; il est fusible un peu au-dessus de cette température et brûle au contact de l'air en donnant une flamme fuligineuse, odorante, et un dépôt de charbon ; quand on le soumet à la distillation sèche, une partie se décompose, et l'autre se sublime. Il est

soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution alcoolique d'acide mellitique subit, au bout de peu de temps, des modifications mal connues, et une partie de l'acide mellitique est détruite.

L'acide mellitique présente une certaine analogie avec l'acide oxalique. La décomposition du mellitate d'ammoniaque par la chaleur, comparable à celle de l'oxalate d'ammoniaque, tend à confirmer encore cette analogie.

L'acide mellitique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant sans se décomposer. Il n'est pas altéré par l'acide azotique fumant, soit à froid, soit à la température de l'ébullition.

Les mellitates alcalins et alcalino-terreux sont solubles. Le mellitate neutre de potasse est très efflorescent. L'acide mellitique a beaucoup de tendance à former des sels acides avec l'ammoniaque. Les mellitates formés par les métaux proprement dits sont insolubles ou peu solubles.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide mellitique en analysant le mellitate d'argent desséché avec soin à 180°, température à laquelle ce sel perd toute son eau. Cette analyse se fait comme celle des matières organiques : l'argent est dosé à l'état de chlorure d'argent.

Préparation.

On prépare l'acide mellitique en faisant bouillir le mellite avec de l'ammoniaque mêlée de carbonate d'ammoniaque. Il se forme un précipité d'alumine et du mellitate d'ammoniaque soluble. On ajoute de l'ammoniaque au carbonate d'ammoniaque afin que ce mellitate soit neutre; s'il était acide, il dissoudrait une petite quantité d'alumine. Le mellitate neutre d'ammoniaque, qui est beaucoup moins soluble que le mellitate acide, est facilement purifié par plusieurs cristallisations ; on le fait dissoudre dans l'eau, et l'on précipite sa dissolution par de l'acétate de plomb ; on obtient ainsi du mellitate de plomb insoluble, que l'on décompose par un courant d'acide sulfhydrique ; il se forme du sulfure de plomb insoluble et de l'acide mellitique qui reste dans la liqueur. Cette dissolution, évaporée à consistance sirupeuse, donne, au bout d'un certain temps, des cristaux d'acide mellitique.

On peut aussi précipiter le mellitate d'ammoniaque par l'azotate d'argent et décomposer le mellitate d'argent par l'acide chlorhydrique étendu. La dissolution filtrée est soumise à l'évaporation, et l'excès d'acide chlorhydrique se dégage.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU MELLITATE D'AMMONIAQUE.

Le mellitate d'ammoniaque, maintenu pendant plusieurs heures à la température de 150°, dégage de l'ammoniaque et se transforme en un corps jaune, pulvérulent, qui abandonne à l'eau un sel formé par la combinaison de l'ammoniaque avec un acide particulier, l'*acide euchroïque*. Le résidu insoluble dans l'eau est une poudre blanche qu'on lave à l'eau froide jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus acide. On a donné le nom de *paramide* à ce composé.

PARAMIDE. C^8O^4AzH.

La paramide est un corps blanc, pulvérulent, inodore, insipide, qui peut prendre de l'agrégation quand on le soumet à une dessiccation prolongée. La paramide s'altère lentement à l'air en prenant une teinte jaunâtre. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides azotique et chlorhydrique, et l'eau régale; l'acide sulfurique peut la dissoudre à l'aide de la chaleur et l'eau la précipite sans altération de cette dissolution. A une température qui dépasse 200°, la paramide se décompose en dégageant du cyanhydrate d'ammoniaque; il se forme un dépôt de charbon, et différents produits qui se subliment et qu'on n'a pas encore étudiés.

La paramide se transforme en bimellitate d'ammoniaque par l'action de l'eau à 200° dans un tube de verre fermé aux deux bouts :



$$C^8O^4AzH + 3HO = AzH^3,HO,(C^4O^3)^2.$$

On voit donc que la paramide peut être considérée comme du bimellitate d'ammoniaque moins 3 équivalents d'eau.

En faisant bouillir la paramide avec de l'acétate de plomb, on obtient de l'acétate d'ammoniaque et du mellitate de plomb.

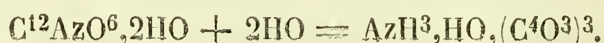
La paramide se dissout dans la potasse et dans l'ammoniaque; elle se précipite sans altération quand on sature cette dissolution par un acide, peu de temps après qu'on l'a préparée; mais lorsqu'on l'abandonne à elle-même, elle dégage de l'ammoniaque; il se forme d'abord un euchroate alcalin qui se change ensuite en un mellitate. (M. Wœhler.)

ACIDE EUCHROÏQUE. $C^{12}AzO^6,2HO$.

L'acide euchroïque est très peu soluble dans l'eau; il a une saveur faible et légèrement aigre. Il se dépose de sa dissolution aqueuse sous forme de prismes quadrangulaires obliques et aplatis. Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, abandonnent 10,49 pour 100 d'eau, ce qui correspond à 2 équivalents. Au delà de 280°, l'acide euchroïque entre en

fusion et se décompose en donnant les mêmes produits que la paramide.

Par l'action de l'eau à 200°, dans un tube fermé aux deux bouts, l'acide euchroïque se transforme en un mellitate d'ammoniaque avec excès d'acide :



$$C^{12}AzO^6,2HO + 2HO = AzH^3,HO,(C^4O^3)^3.$$

L'acide euchroïque n'est pas décomposé par les acides azotique et chlorhydrique.

Il forme avec les bases des sels colorés en jaune qui se transforment en mellitates, en dégageant de l'ammoniaque, quand on les chauffe avec un excès de base.

Le zinc produit avec l'acide euchroïque une réaction des plus singulières. Quand on plonge une lame de zinc bien décapée dans une dissolution d'acide euchroïque, elle se recouvre immédiatement d'une pellicule fortement adhérente, d'un bleu très vif. Il suffit d'une trace d'acide euchroïque pour produire cette coloration d'une manière très nette. Lorsqu'on maintient une lame de zinc dans une dissolution bouillante d'acide euchroïque, la pellicule bleue augmente d'épaisseur, jusqu'à paraître complétement noire, mais elle ne se détache pas. On peut l'isoler en traitant le zinc par l'acide chlorhydrique faible. Ce même composé bleu se produit sur le pôle négatif de la pile, quand on décompose la dissolution d'acide euchroïque par un courant électrique.

On a obtenu ce corps en trop petite quantité pour qu'on pût le soumettre à l'analyse ; on lui a seulement reconnu les propriétés suivantes : il ne contient pas de zinc ; il se transforme en acide euchroïque par une faible élévation de température ; les alcalis caustiques le dissolvent en prenant une couleur d'un rouge pourpre très vif. Ces dissolutions se décolorent très promptement au contact de l'air. On obtient une combinaison analogue avec le protoxyde de fer, en mêlant une dissolution d'acide euchroïque avec du protochlorure de fer et ajoutant de la potasse ; il se forme ainsi un précipité violet foncé qui se change rapidement au contact de l'air en peroxyde de fer hydraté.

Analyse.

On détermine la composition de l'acide euchroïque par la méthode qu'on emploie pour l'analyse des matières organiques azotées.

L'euchroate d'argent est un sel anhydre ; en comparant les résultats que donne son analyse avec ceux que l'on déduit de l'analyse de l'acide cristallisé et de l'acide desséché, on arrive aux conclusions suivantes :

L'euchroate d'argent a pour formule . . . . $C^{12}AzO^6,2AgO$.
L'acide euchroïque cristallisé. . . . . $C^{12}AzO^6,4HO$.
L'acide euchroïque desséché . . . . $C^{12}AzO^6,2HO$.

Préparation.

On obtient l'acide euchroïque en décomposant par l'acide chlorhydrique l'euchroate d'ammoniaque dissous dans une petite quantité d'eau bouillante. L'acide euchroïque se précipite sous la forme d'une poudre blanche; on le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante et le faisant cristalliser. (M. WOEHLER.)

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'HYDROGÈNE.

Les combinaisons du carbone avec l'hydrogène sont fort nombreuses. Beaucoup d'huiles essentielles, telles que les essences de rose, de citron, de térébenthine, le naphte, le caoutchouc, la naphtaline, etc., sont formées exclusivement de carbone et d'hydrogène.

La plupart des essences oxygénées, chauffées avec l'acide phosphorique anhydre, perdent tout leur oxygène à l'état d'eau, et produisent ainsi des composés de carbone et d'hydrogène.

Plusieurs de ces carbures d'hydrogène offrent des exemples remarquables d'isomérie. Leur étude se présentera naturellement lorsque nous traiterons des matières organiques : nous ne parlerons ici que de trois carbures d'hydrogène, qui sont l'hydrogène protocarboné C^2H^4, l'hydrogène bicarboné C^4H^4, et le bicarbure d'hydrogène C^8H^8.

Quand on décompose par l'eau le résidu charbonneux de la préparation de potassium, après en avoir séparé les globules de potassium par des lavages à l'huile de naphte, on obtient un gaz qui paraît être un mélange d'hydrogène et d'un carbure d'hydrogène particulier C^2H. (M. E. Davy.)

HYDROGÈNE PROTOCARBONÉ (GAZ DES MARAIS.) C^2H^4.

C^2	150,00	75,00		4 vol.
H^4	50,00	25,00		8 vol.
	200,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

L'hydrogène protocarboné est gazeux, incolore, sans odeur, insoluble dans l'eau. Sa densité est égale à 0,556. Il brûle avec une flamme bleuâtre, beaucoup moins éclairante que celle du gaz oléfiant. Un mélange d'hydrogène protocarboné et d'oxygène ou d'air, détone au contact d'un corps enflammé.

L'hydrogène protocarboné mêlé avec trois fois son volume de chlore détone violemment, même à la lumière diffuse. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Quand on modère l'action du

chlore en le mêlant avec son volume d'acide carbonique, ou qu'on fait arriver le chlore lentement par des tubes étroits dans des vases remplis de gaz des marais, on obtient un liquide huileux qui est le perchlorure de carbone C^2Cl^4. Ce chlorure correspond par sa composition au gaz des marais C^2H^4. Avant d'arriver à ce dernier terme de décomposition, le gaz des marais, dont nous représenterons l'équivalent par 4 volumes ou par la formule C^2H^4, peut perdre successivement chacun de ses équivalents d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et le remplacer par 1 équivalent de chlore; l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné donne la série suivante :

C^2H^4. . . . . Gaz des marais;
$C^2H^3Cl = C^2H^2,HCl$. Chlorhydrate de méthylène;
$C^2H^2Cl^2$ . . . . . . Chlorhydrate de méthylène chloré;
C^2HCl^3. . . . . . . Chloroforme;
C^2Cl^4. . . . . Perchlorure de carbone. (M. Dumas.)

Les exemples de substitution du chlore à l'hydrogène se rencontreront fréquemment dans l'histoire des matières organiques.

L'hydrogène protocarboné se décompose en ses deux éléments lorsqu'on le soumet à l'action d'une série d'étincelles électriques ou qu'on le fait passer dans un tube chauffé au rouge vif.

Analyse.

Pour déterminer la composition de l'hydrogène protocarboné, on brûle ce gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène; on le transforme ainsi en eau et en acide carbonique.

L'expérience prouve que 1 volume de gaz des marais pur a besoin, pour brûler complétement, de 2 volumes d'oxygène, et qu'il donne son propre volume d'acide carbonique. On déduit facilement de ces données et de la composition de l'eau et de l'acide carbonique, que l'on connaît très exactement, la composition même du gaz soumis à l'analyse. Si l'on prend 2 volumes de gaz des marais, il faudra, pour les convertir en eau et en acide carbonique, 4 volumes d'oxygène. Dans les 2 volumes d'acide carbonique obtenu, il existe 2 volumes d'oxygène et un certain nombre de volumes de vapeur de carbone, que nous fixerons arbitrairement à 2 volumes, et qui correspond à 1 équivalent. Les 2 autres volumes d'oxygène employés à la combustion du gaz ont dû nécessairement servir à brûler 4 volumes ou 2 équivalents d'hydrogène : d'où l'on conclut que dans 2 volumes de gaz des marais, il existe 4 volumes d'hydrogène ou 2 équivalents, et 1 équivalent de carbone ou 2 volumes de vapeur de carbone. Chaque volume de gaz des marais contient donc 2 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de carbone.

On peut vérifier cette composition par le calcul. En effet,

0,42337 = densité de la vapeur de carbone;
0,13852 = deux fois la densité de l'hydrogène;

0,56189 = densité calculée de l'hydrogène protocarboné.

Cette densité théorique se confond presque exactement avec la densité trouvée par l'expérience.

La formule C^2H^4 représente 4 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène protocarboné.

État naturel. — Préparation.

L'hydrogène protocarboné, ou *gaz des marais*, prend naissance dans la décomposition spontanée d'un grand nombre de matières organiques, ou dans leur décomposition par la chaleur.

Les eaux boueuses ou stagnantes laissent dégager, quand on les agite, des gaz composés en grande partie d'hydrogène protocarboné, mêlé à de l'azote, à de l'oxygène et à de l'acide carbonique.

On trouve l'hydrogène protocarboné dans les galeries des mines de houille, où il est mêlé en proportions très variables à de l'air et à de l'hydrogène bicarboné, et quelquefois à de l'azote et à de l'acide carbonique; c'est à sa présence surtout qu'il faut attribuer les *feux grisous* qui occasionnent souvent des accidents graves dans les mines. Ce gaz n'est pas également abondant dans toutes les houillères; quelques unes paraissent en être complétement dépourvues; dans une même mine certaines couches sont sujettes au *grisou*, tandis que les autres ne le sont pas.

L'hydrogène protocarboné se trouve dans un état de compression plus ou moins grande dans certains échantillons de sel gemme; il s'échappe en faisant entendre une *décrépitation*, quand on dissout le sel dans l'eau.

Le gaz des marais se dégage spontanément du sol dans un assez grand nombre de localités, où il est quelquefois employé comme combustible; on donne à ces sources naturelles d'hydrogène carboné les noms de *sources inflammables*, *fontaines ardentes*, etc.; on les appelle *salzes* ou *volcans de boue*, lorsque le gaz entraîne avec lui des argiles et des sables plus ou moins délayés. Le gaz des marais se dégage aussi en quantités considérables des cratères de plusieurs volcans.

Les corps organiques dont la calcination fournit le plus de gaz hydrogène carboné sont les houilles, les corps gras et les résines : toutes ces matières sont très riches en hydrogène et en carbone.

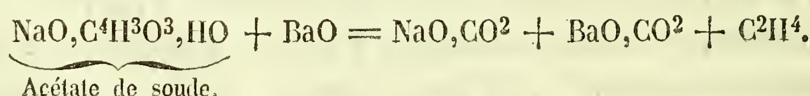
Les causes naturelles ou artificielles de production de l'hydrogène protocarboné sont assez nombreuses pour que plusieurs chimistes, et particulièrement M. Boussingault, soient portés à croire que ce gaz existe constamment, bien qu'en proportions très faibles, dans l'air atmosphérique.

Le gaz des marais n'était pas connu à l'état de pureté avant les recherches de M. Persoz. Ce chimiste démontra le premier que l'acétate de potasse, chauffé avec de l'hydrate de potasse, donne naissance à de l'acide carbonique qui est retenu par l'alcali, et à de l'hydrogène protocarboné parfaitement pur. M. Persoz obtint encore le même gaz en faisant passer de l'acétone en vapeurs sur de l'hydrate de potasse en fusion.

On prépare facilement le gaz des marais pur, en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 10 grammes d'acétate de soude cristallisé, et de 30 à 40 grammes de baryte caustique.

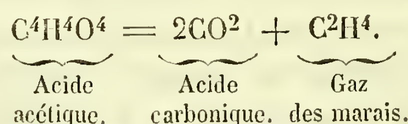
Pour obtenir l'hydrogène protocarboné en grande quantité, on peut substituer au mélange précédent 4 parties d'acétate de soude cristallisé, 40 parties de potasse en morceaux, et 60 parties de chaux vive. La chaux vive a pour objet d'empêcher la potasse de couler et d'attaquer les cornues de verre. L'opération doit d'ailleurs être conduite avec ménagement. (M. Dumas.)

La formation du gaz des marais par l'action des alcalis hydratés sur l'acide acétique peut être représentée par l'équation suivante :



$$\underbrace{NaO,C^4H^3O^3,HO}_{\text{Acétate de soude.}} + BaO = NaO,CO^2 + BaO,CO^2 + C^2H^4.$$

En résumé, on peut dire que, sous l'influence des alcalis, l'acide acétique hydraté se dédouble en acide carbonique et en gaz des marais :



$$\underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{C^2H^4.}_{\text{Gaz des marais.}}$$

HYDROGÈNE BICARBONÉ. (GAZ OLÉFIANT.) C^4H^4.

C^4	300,00	 85,72	. . . . . .	8 vol.
H^4	50,00	 14,28	. . . . . .	8 vol.
	350,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

L'hydrogène bicarboné est gazeux, incolore, d'une odeur empyreumatique et éthérée ; il peut être liquéfié par une pression de quelques atmosphères ou par le froid produit par le mélange d'acide carbonique et d'éther ; on l'obtient ainsi sous la forme d'un liquide incolore qui dissout les résines, les huiles et les corps bitumineux (M. Faraday). Il n'a pu jusqu'à présent être solidifié. Sa densité est 0,9852 ; il est peu soluble dans l'eau, et se dissout au contraire assez facilement dans l'acide sulfurique monohydraté ; cette propriété permet de le distinguer du gaz des

marais. L'hydrogène bicarboné est absorbé par le protochlorure de cuivre ammoniacal, de même que l'oxyde de carbone.

L'hydrogène bicarboné est combustible et brûle avec une flamme très éclairante, qui rappelle la flamme des corps gras. Un courant de ce gaz s'enflamme quand on le dirige sur de la mousse de platine chauffée à 300°.

Il est décomposé par la chaleur, donne un dépôt de charbon, et produit le double de son volume d'hydrogène. L'électricité exerce sur ce corps la même action que la chaleur.

Quand on le fait passer dans un tube qui contient du soufre en fusion, il se forme de l'acide sulfhydrique et il se dépose du charbon.

Certains métaux, comme le cuivre, le platine, chauffés au rouge blanc dans un courant d'hydrogène bicarboné, paraissent éprouver des modifications particulières en se combinant avec une certaine quantité de charbon. (M. Marchand.)

La réaction du chlore sur l'hydrogène bicarboné donne naissance à des phénomènes différents selon que l'on fait agir ces deux gaz l'un sur l'autre à la température ordinaire ou sous l'influence de la chaleur. Si l'on mêle 1 volume d'hydrogène bicarboné et 2 volumes de chlore, et qu'on porte dans ce mélange une allumette enflammée, il se fait un abondant dépôt de charbon et il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique : $C^4H^4 + 4Cl = 4HCl + C^4$.

Lorsqu'on introduit dans une éprouvette des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné, et qu'on abandonne ce mélange à lui-même à la température ordinaire, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, on voit les deux gaz se combiner presque immédiatement, et donner naissance à un composé de consistance oléagineuse, qui a reçu le nom d'*huile* ou *liqueur des Hollandais*.

Cette production d'une substance huileuse a fait donner à l'hydrogène bicarboné le nom de *gaz oléfiant*.

La liqueur des Hollandais est formée de volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de chlore. Des expériences, qui seront décrites dans la chimie organique, prouvent que la liqueur des Hollandais se comporte dans toutes ses réactions comme une combinaison de HCl avec un composé chloré C^4H^3Cl. Sa formule peut donc être écrite de la manière suivante : C^4H^3Cl,HCl. (M. Regnault.)

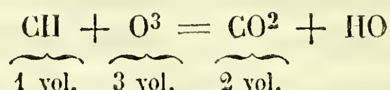
L'hydrogène bicarboné, mêlé à 3 volumes d'oxygène, détone violemment à l'approche d'une bougie allumée ; les flacons qui contiennent ce mélange sont ordinairement brisés par la détonation ; aussi, quand on l'enflamme, faut-il avoir le soin d'entourer toujours le flacon d'un linge.

Analyse.

On détermine la composition de l'hydrogène bicarboné, en se fondant sur l'analyse de l'eau et de l'acide carbonique, et recherchant la quantité

d'oxygène qu'il faut employer pour transformer un volume connu d'hydrogène bicarboné en eau et en acide carbonique.

1 volume de gaz oléfiant exige pour sa combustion complète 3 volumes d'oxygène, et donne 2 volumes d'acide carbonique. 2 volumes de ce dernier gaz représentent 1 équivalent de carbone, et contiennent 2 volumes d'oxygène; le troisième volume d'oxygène a dû être employé à faire de l'eau avec 2 volumes ou 1 équivalent d'hydrogène. 1 volume d'hydrogène bicarboné contient donc 1 équivalent de carbone et 1 équivalent ou 2 volumes d'hydrogène; sa combustion peut être représentée par la formule suivante:



$$\underbrace{CH}_{1\ vol.} + \underbrace{O^3}_{3\ vol.} = \underbrace{CO^2}_{2\ vol.} + HO$$

L'analyse de l'hydrogène bicarboné doit être faite, comme celle du gaz des marais, dans un eudiomètre avec un excès d'oxygène. La détonation est très violente et pourrait briser l'eudiomètre, malgré la grande épaisseur de ses parois; il est donc important de ne pas opérer la combustion en une seule fois. Le gaz oléfiant étant introduit dans l'eudiomètre, on y fait passer le tiers ou la moitié de l'oxygène nécessaire à la réaction, et l'on excite une étincelle à travers le mélange. On ajoute ensuite le reste de l'oxygène, on achève la combustion à l'aide d'une nouvelle étincelle, et le résidu est introduit dans un tube gradué où il est mesuré.

L'analyse du gaz oléfiant peut être vérifiée par le calcul; en ajoutant au double de la densité de la vapeur de carbone le double de la densité de l'hydrogène, on a le nombre 0,9852, qui représente la densité de l'hydrogène bicarboné :

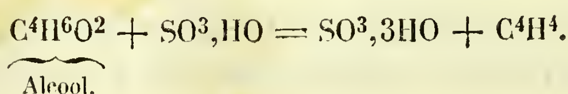
0,84674	représentant	2 volumes de vapeur de carbone;
0,13852	—	2 volumes d'hydrogène;
0,98526	—	1 volume d'hydrogène bicarboné.

L'équivalent de l'hydrogène bicarboné est souvent représenté par la formule C^4H^4, qui correspond à 4 volumes de ce gaz.

Préparation.

L'hydrogène bicarboné se produit comme l'hydrogène protocarboné, dans la distillation de la plupart des matières organiques.

On l'obtient à l'état de pureté, en portant à l'ébullition un mélange de 1 partie d'alcool et de 4 parties d'acide sulfurique monohydraté. L'expérience doit être arrêtée lorsque le mélange commence à se carboniser et à dégager de l'acide sulfureux. L'alcool se décompose sous l'influence de l'acide sulfurique en hydrogène bicarboné et en eau :



$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{Alcool.} + SO^3,HO = SO^3,3HO + C^4H^4.$$

Lorsqu'on fait arriver peu à peu un jet d'alcool, ayant la densité 0,84, dans de l'acide sulfurique étendu d'eau, et maintenu à 160°, l'alcool se décompose en eau et en gaz oléfiant; ce procédé peut être employé pour la préparation de ce gaz. (M. Mitscherlich.)

On obtient un dégagement régulier d'hydrogène bicarboné pur, en chauffant un mélange d'alcool anhydre et d'acide borique fondu et finement pulvérisé. (Ebelmen.)

BICARBURE D'HYDROGÈNE DE FARADAY. C^8H^8.

C^8	600,00	85,72		16 vol.
H^8	100,00	14,28		16 vol.
	700,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps est gazeux, il se condense par un froid de — 18° en un liquide incolore d'une densité égale à 0,627 ; à l'état gazeux, sa densité est 1,9264. Sa flamme est très éclairante ; il est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et les huiles grasses; l'acide sulfurique en dissout jusqu'à cent fois son volume. Cette dissolution est colorée en brun, mais elle ne dégage pas d'acide sulfureux ; l'eau y forme un précipité qui paraît être une combinaison d'acide sulfurique et de bicarbure d'hydrogène. Ce gaz se combine à volumes égaux avec le chlore, et produit un liquide qui a quelque analogie avec la liqueur des Hollandais.

Analyse.

On détermine la composition du bicarbure d'hydrogène en le brûlant dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène.

1 volume de gaz exige pour brûler 6 volumes d'oxygène; il se forme ainsi de l'eau et 4 volumes d'acide carbonique ; le bicarbure d'hydrogène est donc formé de 4 volumes de vapeur de carbone et de 4 volumes d'hydrogène, ce qui correspond à la formule C^2H^2. Il est deux fois plus condensé que l'hydrogène bicarboné. La formule C^8H^8 représente 1 équivalent ou 4 volumes de bicarbure d'hydrogène.

Préparation.

Lorsqu'on décompose les corps gras par la chaleur, on donne naissance à des produits liquides et à différents gaz parmi lesquels M. Faraday a trouvé le bicarbure d'hydrogène C^8H^8.

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉCLAIRAGE AU GAZ.

Une matière organique soumise à l'action d'une température élevée, se décompose en charbon et en divers produits volatils ou gazeux plus ou moins combustibles, dont la flamme est quelquefois très éclairante.

C'est à Lebon, ingénieur français, que sont dues les premières expériences sur l'emploi de cette flamme comme moyen d'éclairage.

Lebon imagina, en 1785, de distiller le bois en vase clos pour en retirer d'une part du charbon et de l'acide acétique, et de l'autre des gaz qu'il fit servir à l'éclairage.

Il démontra que la houille est plus propre que le bois à la fabrication du gaz d'éclairage ; malgré cette observation, il se passa vingt ans avant que le gaz de la houille reçût une application industrielle.

Les premières usines importantes pour la fabrication du gaz de houille, ont été établies en Angleterre par Murdoch en 1802.

On a cherché à remplacer la houille par des résines, des huiles grasses, des huiles de schistes, des mélanges de goudron et de vapeur d'eau, qu'on faisait passer sur du coke chauffé au rouge. Ces divers procédés sont employés dans quelques usines ; mais en général ils n'ont pu soutenir la concurrence avec la distillation de la houille ; en effet, la houille est une matière abondante, d'un prix peu élevé, et qui donne deux produits, dont l'un est le gaz de l'éclairage, et l'autre le coke, c'est-à-dire un des meilleurs combustibles que l'on connaisse. On obtient encore d'autres produits de la distillation de la houille qui sont utilisés de différentes manières.

Dans un procédé imaginé et mis en pratique par M. Selligue, on fait d'abord passer de la vapeur d'eau sur du coke incandescent ; les gaz peu éclairants, produits par la décomposition de l'eau, traversent un cylindre chauffé au rouge et rempli de chaînes en fer sur lesquelles on fait arriver d'une manière continue des huiles de qualités inférieures, qui se décomposent au contact de la surface métallique incandescente, en donnant des produits qui brûlent avec une flamme très brillante.

Le gaz d'huile ou de résine est plus éclairant que celui de houille. Cette propriété est due à ce qu'il contient une quantité beaucoup plus considérable d'hydrogène bicarboné et de divers carbures d'hydrogène volatils. Il ne contient pas d'ailleurs d'hydrogène sulfuré, de sulfure de carbone ou d'ammoniaque, corps qui se trouvent ordinairement dans le gaz de houille mal épuré.

Produits de la distillation de la houille.

La distillation de la houille fournit des gaz dont la composition varie avec la température à laquelle la houille a été exposée.

Au commencement de la distillation, le gaz est très riche en hydro-

gène bicarboné et par conséquent très éclairant ; la proportion de ce gaz diminue à mesure que l'opération s'avance, et à la fin les gaz contiennent une quantité considérable d'hydrogène et d'oxyde de carbone qui sont peu éclairants.

En analysant un gaz de houille dans la première heure de la distillation, on a trouvé dans ce gaz 13 pour 100 d'hydrogène bicarboné ; après cinq heures, le gaz n'en contenait plus que 8 pour 100, et après dix heures, il était mêlé à 60 pour 100 d'hydrogène.

La densité des gaz après la première heure était 0,620 ; après cinq heures elle était 0,50 ; vers la fin de l'expérience, après dix heures de calcination, cette densité n'était plus que 0,345.

Voici la composition d'un gaz de bonne qualité, provenant d'une usine d'Angleterre et analysé avant d'avoir été épuré.

Hydrogène bicarboné.	8
Hydrogène protocarboné	72
Oxyde de carbone.	13
Acide carbonique.	4
Acide sulfhydrique	3
	100

(M. Henry.)

Le gaz contient toujours des vapeurs combustibles qui augmentent son pouvoir éclairant. Ces vapeurs, qui ne se condensent pas entièrement dans les épurateurs et dans les tuyaux de conduite du gaz, sont principalement formées de divers carbures d'hydrogène, parmi lesquels on a surtout signalé la benzine.

L'azote contenu dans toutes les houilles passe à l'état d'ammoniaque pendant la distillation ; une très petite partie seulement forme des composés cyaniques. 1 hectolitre d'eau de condensation du gaz produit avec les sels de fer 75 grammes environ de bleu de Prusse (M. Jacquemyns.) Le soufre, dont la plus grande partie est contenue dans les houilles à l'état de pyrite, se transforme pendant la distillation en acide sulfhydrique. Cet acide est facilement absorbé par la chaux des épurateurs. On constate la pureté du gaz en exposant à son action un papier imprégné d'acétate de plomb, qui reste incolore quand le gaz est pur, et qui noircit lorsque le gaz contient de l'acide sulfhydrique.

Le sulfure de carbone ne se forme qu'en proportion très faible et se condense sans doute dans les produits liquides ; il est rare qu'il s'en rencontre dans le gaz de houille. Mais lorsqu'on prépare le gaz en calcinant des matières animales, il s'en forme une certaine quantité ; dans ce cas le gaz s'épure en traversant des laveurs remplis de fragments de soufre. (M. Séguin.)

La distillation de la houille produit en outre des composés très divers, tels que la naphtaline, la paranaphtaline, la benzine, des alcalis végétaux

d'une nature particulière, etc., qui se condensent, soit dans les goudrons, soit dans les eaux ammoniacales.

M. D'Arcet a proposé de purifier le gaz en le faisant passer sur de l'acide sulfurique faible, du sulfate de fer ou du plâtre, qui forme, avec le carbonate d'ammoniaque, du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux.

M. Penot a conseillé l'emploi du sulfate de plomb dans l'épuration du gaz. M. Mallet a obtenu des résultats satisfaisants, en substituant aux matières précédemment indiquées le chlorure de manganèse provenant des fabriques de chlore. Le gaz épuré par ce dernier procédé ne retient plus d'ammoniaque ni d'acide sulfhydrique. L'ammoniaque se retrouve tout entière à l'état de chlorhydrate.

M. Laming vient d'établir, dans plusieurs usines de Paris, un système d'épuration qui présente de grands avantages sur les précédents. Le gaz traverse des épurateurs ordinaires dans lesquels on dispose par couches un mélange de sciure de bois ou d'escarbilles de coke et de chaux éteinte, qu'on a arrosé d'une dissolution de sulfate de fer. Ces matières retiennent l'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque à l'état de sulfure de fer. Lorsque l'action du mélange est épuisée, il suffit de l'humecter et de l'exposer au contact de l'air en le remuant de temps en temps ; le sulfure de fer se transforme en sulfate, et comme la chaux a été employée en grand excès, le mélange se retrouve dans les conditions primitives. On peut le *régénérer* ainsi plusieurs fois de suite. Lorsque la chaux est complétement transformée en sulfate et en carbonate, on soumet le mélange à un lessivage méthodique afin d'en extraire les sels ammoniacaux.

Fabrication du gaz de houille.

Les compagnies exploitent, en général, les houilles dites *demi-grasses*, que l'on préfère aux houilles *grasses* qui sont d'une distillation difficile, et donnent d'ailleurs du goudron en grande abondance. Les houilles *maigres* donnent un coke qui ne s'agglomère pas facilement, et fournissent d'ailleurs peu de gaz.

Les bassins houillers d'Anzin, de Douchy, de Commentry et de Mons alimentent les usines du nord de la France, ainsi que celles de la haute et de la basse Seine. Le *flenu* de Mons se rapproche beaucoup du *cannel-coal* de Lancashire, qui est le charbon de terre le plus estimé en Angleterre pour la fabrication du gaz. Le flenu de Mons est inférieur au cannel-coal, quant à la qualité et à la quantité du gaz qu'il produit; mais il donne un coke moins *fritté* et plus *marchand*.

Le bassin de Saint-Étienne fournit à l'industrie des houilles d'excellente qualité pour la fabrication du gaz, qui alimentent les usines du centre et de l'est de la France.

La ville de Paris possède aujourd'hui huit usines qui ont été fondées successivement depuis 1818. On a employé à leur établissement, ainsi qu'à la *canalisation* des rues un capital de plus de 30 millions.

La canalisation est développée sur un parcours de plus de 450000 mètres. Les tuyaux qui distribuent le gaz dans les différentes rues de la ville sont en fonte ; depuis quelques années, on emploie avec succès des tuyaux en tôle étamés à l'intérieur et recouverts extérieurement de la forte couche de bitume ou de goudron mêlé de sable. Ces tuyaux sont fabriqués en grand par M. Chameroy. Ils sont réunis par des vis et des écrous en alliage fusible coulés sur les tuyaux eux-mêmes. Ils sont moins dispendieux, plus durables et moins sujets aux fuites que les tuyaux de fonte. Dans l'intérieur de chaque maison, le gaz est distribué par des tuyaux en plomb, de petit diamètre.

Le nombre des cornues employées dans les huit usines de Paris peut être évalué en moyenne à 1200 ; leur capacité varie de 1 hectolitre à 1 hectolitre 1/2, et atteint rarement 2 hectolitres ; elles sont en fonte ou en terre réfractaire. Les cornues en terre présentent sur les autres des avantages incontestables. Elles sont moins coûteuses, plus durables, et le charbon qu'on y distille fournit une quantité de gaz supérieure à celle que l'on obtient avec les cornues métalliques.

La houille que l'on destine à la fabrication du gaz est d'abord concassée, puis introduite dans les cornues; on y laisse un vide égal à peu près à la moitié de leur capacité. Cette précaution est nécessaire pour ménager un libre développement au coke, dont le volume est égal à une fois et un tiers, ou une fois et demie celui de la houille qui l'a produit.

L'opération dure ordinairement quatre heures, lorsqu'on opère sur du charbon de bonne qualité. On peut estimer que dans une distillation bien conduite, 100 kilogrammes de houille fournissent 25 mètres cubes de gaz rendu au gazomètre. Cette quantité de houille est à peu près celle qu'on distille ordinairement dans chaque cornue. Une seule cornue peut donc produire en vingt-quatre heures 150 mètres cubes de gaz.

Les cornues sont chauffées d'abord avec précaution, et maintenues au rouge-cerise clair ; une température plus élevée décompose une partie du gaz en donnant un dépôt de charbon ; une température plus basse augmente la production des carbures d'hydrogène liquides. On emploie comme combustible du coke ou du goudron. La distillation de 1 hectolitre de houille consomme 75 litres de coke.

Les vapeurs qui se dégagent de la houille en distillation, passent au moyen d'un tuyau de fonte, dit *tuyau montant*, dans un barillet formant une fermeture hydraulique, de sorte qu'on peut ouvrir les cornues sans que l'air vienne se mêler avec le gaz déjà produit. Le niveau d'eau est sans cesse maintenu dans le barillet par le produit de la condensation des vapeurs; le tuyau qui sert de sortie au gaz fait l'office de *trop-plein*.

Les produits gazeux sont alors conduits dans de larges tuyaux souterrains, communiquant de distance en distance avec des citernes dans lesquelles se condensent l'ammoniaque, les sels ammoniacaux, l'eau, le goudron, etc.

Pour rendre la condensation plus complète, on fait passer le gaz dans un cylindre en fonte (de 20 mètres cubes environ de capacité) rempli de coke et divisé en deux parties par une cloison verticale qui force le gaz à traverser toute la masse de coke et à se dépouiller ainsi des dernières traces de goudron et de sels ammoniacaux.

Lorsque la condensation est complète, le gaz est reçu dans l'appareil destiné à l'*épuration*. Les *épurateurs* sont ordinairement des caisses en fonte de 2 mètres 1/2 à 3 mètres cubes. Ces caisses sont garnies de trois ou quatre plaques en fer percées de trous. On recouvre ces plaques avec les matières qu'on emploie pour l'épuration. La caisse est en communication par sa partie inférieure avec un tuyau d'entrée portant une valve de fermeture. Le rebord supérieur de la caisse porte une fermeture hydraulique dans laquelle plonge un couvercle en tôle ou en fonte.

Le gaz parcourt ainsi plusieurs épurateurs, et sort par un tuyau branché sur la dernière caisse; il est reçu dans le gazomètre pour être de là distribué dans les différents quartiers de la ville.

La pression moyenne à laquelle sont soumis les appareils est de 30 lignes : on peut augmenter ou diminuer la pression en donnant plus ou moins d'ouverture aux valves placées sur les tuyaux de sortie.

Lorsque la pression devient supérieure à celle de 10 ou 15 centimètres d'eau, le gaz s'échappe par les fissures des cornues et par les différentes jointures des appareils. On peut éprouver ainsi des pertes de gaz assez considérables. Dans certaines usines, on remédie à cet inconvénient en aspirant le gaz dans les cornues, au fur et à mesure de sa production, au moyen d'une pompe qui le refoule ensuite dans le gazomètre. La force mécanique nécessaire à ce travail s'obtient en utilisant la chaleur perdue des fours où l'on chauffe les cornues. Lorsque la production du gaz tend à diminuer, la pompe ne cesse pas de fonctionner, mais alors elle aspire le gaz contenu dans un *régulateur* (sorte de gazomètre) où elle le refoule aussitôt ; de cette manière, le gaz des cornues n'étant plus aspiré, la pression intérieure ne peut s'abaisser au-dessous de la pression extérieure et l'air ne peut pénétrer par les fissures dans l'intérieur des cornues. On règle d'avance la pression qui doit être maintenue dans l'appareil au moyen d'une poulie de renvoi et d'un contre-poids qui fait équilibre à la cloche du régulateur.

La capacité des gazomètres varie suivant l'importance des usines. Toutefois, la facilité du service exige qu'on ne dépasse guère une capacité de 70 à 80 mille hectolitres

Voici la description succincte d'un appareil de production et d'épuration de gaz d'éclairage (pl. XVII, fig. 1, 2 et 3).

F, foyer ; le fond du cendrier A de ce foyer est un bassin qu'on maintient constamment rempli d'eau, afin que les barreaux de la grille ne s'échauffent pas par le rayonnement du combustible qui tombe dans le cendrier. Les produits de la combustion passent dans deux séries de carneaux percés dans une voûte qui recouvre le foyer, et se rendent dans une cheminée N après avoir circulé autour des cinq cornues que contient le fourneau. Afin d'éviter, autant que possible, les pertes de chaleur, chaque fourneau est double, en sorte que la figure ne représente que la moitié antérieure d'un fourneau. Les cinq cornues sont disposées sous une même voûte comme le montre la figure 2 ; les deux cornues supérieures sont portées sur des arceaux en briques.

Le foyer F est celui qu'on emploie quand on brûle du coke ; mais quand on se sert du goudron comme combustible, le foyer se compose d'une aire en briques sur laquelle on fait tomber un filet continu de goudron provenant d'un réservoir supérieur. Le goudron brûle complétement sous l'action d'un rapide courant d'air produit par le tirage de la cheminée de l'usine.

Les cornues C C sont faites avec un mélange d'argile réfractaire et de ciment obtenu en pulvérisant des débris de cornues hors de service ou de l'argile calcinée au rouge. Les cornues ont la forme de demi-cylindres ; leurs parois ont environ 5 centimètres d'épaisseur. Le moule qui sert à les confectionner est représenté figure 3 ; il se compose d'une série d'assises horizontales en bois que l'on ajoute successivement, en battant fortement avec un maillet en bois la pâte convenablement préparée. La partie antérieure de chaque cornue porte dans son épaisseur plusieurs trous dans lesquels on fixe des boulons qui permettent de réunir la cornue à l'armature en fer qui porte le tuyau montant T (fig. 1). La cornue est fermée par un obturateur en fonte qui est maintenu par une vis de pression ; les bords de l'obturateur sont recouverts d'argile afin d'obtenir une fermeture hermétique.

Les tuyaux montants de toutes les cornues viennent se rendre dans le barillet B ; de là le gaz passe dans un premier appareil de condensation D formé d'une série de tuyaux de fonte en forme d'U renversés, dans lesquels le gaz se refroidit par rayonnement et contact de l'air ; dans la saison froide, ces deux causes de refroidissement suffisent ; pendant l'été, on fait couler sur les tubes D l'eau d'un puits qu'on élève dans un réservoir supérieur. Le goudron qui se rassemble dans la caisse E s'écoule de temps en temps dans une citerne Q par un trop-plein H.

Le gaz arrive ensuite dans un épurateur à coke par un tuyau K et en sort par un tuyau K' après avoir traversé une double colonne de coke. Deux trous d'homme O O permettent de retirer de temps en temps le

coke; on le lave pour lui enlever les sels ammoniacaux qu'il a condensés, et on l'emploie comme combustible.

L'épurateur M est une caisse formée de plaques de fonte boulonnées et divisée en deux compartiments par une cloison verticale ; le gaz entre en L et sort en L′ pour se rendre au gazomètre par un tuyau incliné vers une citerne Q′ dans laquelle se déversent par un trop-plein H′ les produits qui ont échappé à la condensation.

Le gazomètre G est une grande cloche formée de feuilles de tôle réunies par des rivets ; cette cloche plonge dans un réservoir en maçonnerie rempli d'eau. Dans les pays où la fonte est à bon marché, comme en Belgique et en Angleterre, ce réservoir est construit avec des plaques de fonte boulonnées et placé au-dessus du sol. Le gazomètre est entouré d'une charpente portant des rails en fer sur lesquels roulent des galets fixés à la cloche, de manière à diminuer autant que possible les frottements.

Le gaz sort par le tuyau S′ pour être distribué dans les différents quartiers de la ville.

La quantité de gaz consommée dans Paris, en 1846, est estimée à 25 millions de mètres cubes, qui ont été produits par environ 100 000 tonnes de houille.

Les 100 000 tonnes de houille ont dû fournir 60 à 65 mille tonnes de coke. Un tiers environ de cette quantité a été consommé pour la distillation de la houille : 40 000 tonnes de coke ont été livrées au commerce et appliquées en grande partie aux usages domestiques.

On évalue à 85 mille, le nombre des becs de gaz qui servent à Paris à l'éclairage public et particulier. Le prix du bec est de 6 centimes par heure. Chaque bec brûle, en moyenne, 120 litres de gaz par heure, et produit une lumière égale à une fois et demie celle d'une lampe Carcel.

Le prix du mètre cube de gaz vendu au compteur, est de 43 centimes pour 1852.

Les becs ordinaires sont percés de vingt trous de 1/3 de millimètre de diamètre; la hauteur de la flamme est de 8 centimètres, celle du verre-cheminée ne doit pas excéder 20 centimètres. Une pareille flamme consomme 130 à 160 litres de gaz par heure.

On peut évaluer à plus de 100 000 kilogrammes la quantité de sels ammoniacaux résultant des eaux de condensation des fabriques de gaz de Paris. Une purification plus complète augmenterait encore cette quantité.

On avait espéré pouvoir appliquer le goudron provenant des usines de gaz aux mêmes usages que l'asphalte et le bitume ; mais on n'a pu empêcher jusqu'à présent le goudron de se ramollir à une température peu élevée. Aussi l'emploie-t-on presque exclusivement au chauffage des cornues ou à la fabrication des houilles agglomérées et des charbons moulés. (Voyez l'article *Combustibles* dans la Chimie organique.)

Le goudron, soumis à une distillation ménagée, donne, entre 50 et 70°, environ 7 pour 100 de son poids d'eau, d'ammoniaque et de produits ayant une odeur alliacée ; entre 86 et 186°, on obtient 6 pour 100 de différents carbures d'hydrogène d'une faible densité, qu'on appelle *huiles légères de goudron*, et qu'on emploie pour l'éclairage ; enfin, entre 187 et 280°, on recueille environ 20 pour 100 de carbures plus lourds qu'on applique à différents usages ; on s'en sert quelquefois pour dissoudre le caoutchouc. Le résidu de la distillation se nomme *goudron épais* ou *brai gras ;* on l'emploie pour peindre les pièces de bois et pour préparer une espèce de mastic en le mélangeant avec quatre fois son poids de craie.

La proportion de goudron produite par la distillation des houilles varie avec leurs qualités ; elle s'élève, en moyenne, à 4 ou 5 pour 100 du poids de la houille.

On cherche à diminuer autant que possible la formation du goudron, parce qu'elle n'a lieu qu'aux dépens de la quantité du gaz et de son pouvoir éclairant.

Emploi de l'hydrogène pour l'éclairage.

On produit économiquement l'hydrogène destiné à l'éclairage, en décomposant la vapeur d'eau par le charbon incandescent. On obtient ainsi de l'hydrogène mélangé de quelques centièmes d'oxyde de carbone et d'acide carbonique ; ce dernier gaz est facilement absorbé par de la chaux hydratée qu'on place dans un épurateur ordinaire.

Pour augmenter le pouvoir éclairant de l'hydrogène, MM. Selligue et Jobard faisaient passer le gaz dans des cylindres chauffés au rouge contenant des chaînes de fer sur lesquelles un filet d'huile de schiste arrivait d'une manière continue. Le gaz provenant de la décomposition de l'huile de schiste se mêlait ainsi avec l'hydrogène et donnait une flamme éclairante et non fuligineuse.

M. Gillard a imaginé de placer dans la flamme de l'hydrogène une *mèche* cylindrique formée de fils de platine très fins qui deviennent incandescents et donnent une lumière très blanche, dont l'intensité ne varie jamais.

Ce mode d'éclairage est employé avec succès dans les ateliers de dorure et d'argenture de M. Christofle. Nous donnons ici une description succincte des appareils employés dans cette usine.

On se sert de cornues en fonte disposées dans un même four comme dans la fabrication du gaz de houille. Chacune de ces cornues est chargée de 25 kilogrammes de charbon de bois et doit être maintenue à une température un peu plus élevée que le rouge-cerise clair. On fait arriver de la vapeur d'eau dans l'intérieur des cornues, par des tuyaux munis

d'orifices très étroits ; cette vapeur est fournie par un générateur chauffé par la chaleur perdue des fourneaux.

L'injection de la vapeur d'eau à une température peu élevée avait pour résultat de refroidir la masse de charbon, et il fallait brûler beaucoup de combustible pour maintenir les cornues au rouge ; M. Bouilhet a remédié à cet inconvénient en faisant arriver dans les cornues de la vapeur surchauffée.

En sortant du générateur, la vapeur passe dans un tube S (pl. XVII, fig. 6), qui a la forme d'un V, et qui est placé dans l'intérieur du fourneau, au-dessus de la cornue A. La vapeur surchauffée sort par l'extrémité C et arrive dans un coude F en cuivre qu'on peut enlever à volonté au moyen de deux assemblages à écrous MM (fig. 5); R est un robinet par lequel on fait dégager la vapeur tant qu'elle ne paraît pas *sèche* à la main. On ferme ensuite le robinet, et l'on dirige la vapeur par un coude en fonte K (fig. 4) dans un tube en fer à trois branches TTT qui arrive jusqu'au fond de la cornue. Les tubes TTT portent des orifices très étroits dont le nombre est proportionné à la section du tuyau d'arrivée de la vapeur ; ces orifices sont pratiqués dans de petits ajutages de porcelaine fixés aux parois des tubes ; ce perfectionnement, dû à M. Bouilhet, permet d'éviter les obstructions résultant de l'oxydation des orifices métalliques.

Au bout de dix heures, on introduit dans chaque cornue une nouvelle charge de 25 kilogrammes de charbon ; pendant ce temps, chaque cornue a fourni environ 100 mètres cubes de gaz épuré.

L'emploi de la vapeur surchauffée permet de réaliser une grande économie de combustible ; en effet, un four à deux cornues produit 480 mètres cubes de gaz en vingt-quatre heures et consomme, avec l'ancien système, 350 kilogrammes de coke pour le chauffage ; par l'emploi de la vapeur surchauffée, le même four ne brûle en vingt-quatre heures que 220 à 230 kilogrammes de coke.

L'épuration du gaz peut se faire au moyen de la chaux hydratée ; toutefois il est préférable d'employer du carbonate de soude qu'on transforme ainsi en bicarbonate, dont la valeur commerciale diminue les frais d'épuration.

Le gaz est brûlé dans des becs qui portent douze, seize ou vingt orifices de 1/8 de millimètre de diamètre. Un bec à vingt orifices consomme 227 litres de gaz par heure, sous la pression d'une colonne d'eau de $0^{m},084$, et produit une lumière qui est à celle d'une lampe Carcel comme 13 est à 10.

Le gaz extrait de l'eau est sans odeur ; il ne noircit pas les peintures à la céruse ou les objets d'argent, comme le gaz de houille. De plus, le gaz de l'eau brûle sans donner de fumée, en produisant seulement de la vapeur d'eau et une petite quantité d'acide carbonique provenant de l'oxyde de carbone qu'il contient.

Le gaz extrait de l'eau peut être appliqué au chauffage. On emploie avec succès la flamme de ce gaz pour faire les soudures des grosses pièces d'orfévrerie.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'AZOTE.

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison du carbone avec de l'azote ; c'est le cyanogène, C^2Az, qui sera étudié dans un chapitre à part, car il présente toutes les propriétés d'un corps simple, analogue au chlore, au brôme et à l'iode.

Quelques chimistes ont considéré le *charbon azoté* qu'on obtient par la calcination en vase clos des matières animales, comme un mélange de charbon et d'un azoture de carbone particulier.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le carbone ne peuvent s'unir directement, mais on est parvenu à obtenir plusieurs chlorures de carbone par des moyens indirects, et particulièrement en décomposant par le chlore certains carbures d'hydrogène.

Les chlorures de carbone sont remarquables par leur grande stabilité ; l'eau ne les décompose pas ; ils résistent même à l'action des alcalis caustiques.

Nous n'étudierons ici que les composés suivants :

Sous-chlorure de carbone.	C^4Cl^2 ;
Protochlorure de carbone	C^4Cl^4 ;
Sesquichlorure de carbone.	C^4Cl^6 ;
Perchlorure de carbone	C^2Cl^4.

Nous parlerons, dans la Chimie organique, de plusieurs autres chlorures de carbone, et notamment du composé $C^{20}Cl^8$, dérivé de la naphthaline. (M. Laurent.)

SESQUICHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^6.

C^4	300,00	10,13		8 vol.
Cl^6	2659,20	89,87		12 vol.
	2959,20	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Le sesquichlorure de carbone se présente en cristaux incolores, friables, presque insipides, d'une odeur camphrée, d'une densité qui est à peu près égale à 2. Sa fusion a lieu à 160° et son ébullition à 185°. La densité de sa vapeur est 8,157.

Chauffé dans une cornue, ce corps se sublime en cristaux dendritiques, prismatiques ou lamelleux : à une chaleur rouge, il se décompose en chlore et en chlorure C^4Cl^4. Il brûle difficilement à l'air ; mais dans l'oxygène et à la chaleur rouge, sa combustion est facile ; il se produit ainsi un mélange de chlore et d'acide carbonique.

Le chlore et le charbon n'exercent aucune action sur le sesquichlorure de carbone. On peut le distiller avec une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse caustique sans qu'il subisse d'altération.

L'iode, le soufre et le phosphore le ramènent à l'état de chlorure C^4Cl^4 en s'emparant d'une partie du chlore qu'il contient : l'hydrogène et la plupart des métaux, sous l'influence d'une chaleur rouge, le décomposent complétement, en séparent le charbon et forment avec le chlore de l'acide chlorhydrique ou des chlorures.

Le sesquichlorure de carbone ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau froide ou dans l'eau chaude ; il se dissout facilement dans l'alcool et mieux encore dans l'éther. L'eau le précipite de sa dissolution alcoolique ; cette dissolution est décomposée par la dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium. Il est soluble dans les huiles fixes et dans les huiles volatiles.

La densité de vapeur du sesquichlorure de carbone étant 8,157, 1 volume de vapeur de ce corps est formé de :

2 volumes de vapeur de carbone	0,8466
3 volumes de chlore	7,3200
Densité théorique du sesquichlorure de carbone =	8,1666

La formule C^4Cl^6 représente 4 volumes de vapeur de sesquichlorure de carbone.

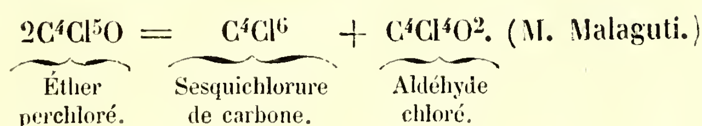
Préparation.

On obtient le sesquichlorure de carbone en épuisant l'action du chlore soit sur le gaz hydrogène bicarboné (M. Faraday), soit sur l'éther chlorhydrique sous l'influence de la radiation solaire (M. Laurent.)

Le sesquichlorure de carbone se forme encore quand on fait réagir un excès de chlore sur l'éther sulfurique, sous l'influence de la lumière.

L'éther perchloré se décompose à 300° en sesquichlorure de carbone, et en aldéhyde chloré, d'après l'équation :

$$2C^4Cl^5O = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2. \text{ (M. Malaguti.)}$$



PROTOCHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^4.

C^4	300,00	14,47	8 vol.
Cl^4	1772,80	85,53	8 vol.
	2072,80	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Le protochlorure de carbone est liquide, incolore, d'une densité égale à 1,5. Il n'est pas solidifié par un froid de — 18°. Il entre en ébullition à 120° (M. Regnault). Sa densité de vapeur est 5,724.

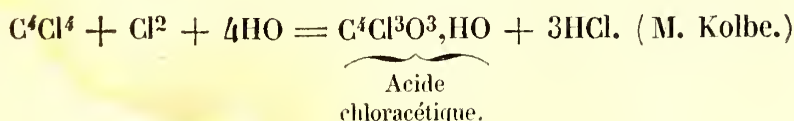
Ce corps est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique; mais l'alcool, l'éther, les huiles fixes et les huiles volatiles le dissolvent facilement.

L'hydrogène et la plupart des métaux le décomposent, à une température élevée, en chlore et en sous-chlorure C^4Cl^2. Le potassium produit dans ce cas un mélange de chlorure de potassium et de charbon.

Le protochlorure de carbone ne brûle pas, au contact d'un corps enflammé, dans l'air ou dans l'oxygène sec ; mais il s'enflamme lorsque ces gaz sont mêlés de vapeur d'eau et donne de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon. Il se décompose de la même manière et en produisant une violente détonation quand on le fait passer avec de la vapeur d'eau dans un tube chauffé au rouge. L'étincelle électrique décompose peu à peu en acide chlorhydrique et en charbon le mélange de vapeurs d'eau et de protochlorure de carbone.

Le protochlorure de carbone, exposé à la lumière dans une atmosphère de chlore, sous une couche d'eau, se transforme en sesquichlorure de carbone, en acide chloracétique et en acide chlorhydrique :

$$C^4Cl^4 + Cl^2 + 4HO = C^4Cl^3O^3,HO + 3HCl. \text{ (M. Kolbe.)}$$



Pendant que cette réaction s'accomplit, il s'en produit une autre dans laquelle le protochlorure de carbone se change en sesquichlorure par une simple absorption de chlore : $C^4Cl^4 + Cl^2 = C^4Cl^6$.

Le protochlorure de carbone C^4Cl^4, désigné sous le nom de *chloréthose*

(M. Malaguti), peut se combiner directement, non seulement avec 2 équivalents de chlore pour constituer le sesquichlorure de carbone C^4Cl^6, nommé *chlorure de chloréthose* C^4Cl^4,Cl^2, mais encore avec 2 équivalents de brôme pour former le *bromure de chloréthose* C^4Cl^4,Br^2.

Ainsi le sesquichlorure de carbone paraît, comme le perchlorure de phosphore, contenir le chlore sous deux états différents ; 2 équivalents de chlore peuvent être, en effet, éliminés facilement par la chaleur ou l'action des sulfures alcalins, ou bien être remplacés par 2 équivalents de brôme.

Ces considérations intéressantes, établies d'abord par M. Regnault et étendues ensuite par M. Malaguti, seront développées avec détail lorsque nous traiterons de l'action du chlore sur les éthers.

Composition.

1 volume de protochlorure de carbone est formé de :

2 volumes de vapeur de carbone. . . . . =	0,8466
2 volumes de chlore . . . . =	4,8800
	5,7266

La formule C^4Cl^4 représente 4 volumes de vapeur.

Préparation.

M. Faraday a découvert le protochlorure de carbone en faisant passer le sesquichlorure C^4Cl^6 en vapeur à travers un tube rempli de fragments de verre et chauffé jusqu'au rouge. Le produit condensé se compose d'une partie liquide et d'une partie cristalline qui peut être du sesquichlorure non décomposé ou du sous-chlorure ; la partie liquide est du protochlorure de carbone qui contient un excès de chlore ; on le purifie en l'agitant avec du mercure et le distillant avec précaution.

Le protochlorure de carbone peut être obtenu à l'état de pureté de la manière suivante :

On verse lentement une dissolution alcoolique de sesquichlorure de carbone dans une dissolution également alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium saturée d'hydrogène sulfuré. En chauffant légèrement, une réaction des plus vives ne tarde pas à se manifester ; il se produit un dégagement d'acide sulfhydrique et une précipitation de chlorure de potassium. Quand l'effervescence a cessé, on distille la liqueur alcoolique et l'on mêle le produit distillé avec plusieurs fois son volume d'eau, qui en sépare aussitôt du protochlorure de carbone qui tombe au fond du verre. On redistille ce chlorure sur une nouvelle quantité de sulfhydrate de sulfure, et on l'obtient alors dans un état de pureté complète. (M. Regnault.)

Dans l'expérience précédente, 2 équivalents de chlore du sesquichlo-

rure de carbone forment du chlorure de potassium en déplaçant 2 équivalents de soufre du sulfhydrate de sulfure. Ce soufre se précipite ou se dissout dans le sulfhydrate de sulfure, si ce dernier est en excès ; l'acide sulfhydrique qui était uni au sulfure de potassium se dégage, et le sesquichlorure C^4Cl^6 est ramené à l'état de chlorure C^4Cl^4. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante : $C^4Cl^6 + 2(KS,HS) = 2S + 2KCl$ $2HS + C^4Cl^4$.

Les éléments de l'alcool n'interviennent pas dans cette réaction.

On obtient du protochlorure de carbone en traitant par une dissolution alcoolique de potasse le composé C^4HCl^5 provenant de l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais. Il se forme dans cette réaction de l'eau, du chlorure de potassium et du protochlorure de carbone :



$$C^4HCl^5 + KO = HO + KCl + C^4Cl^4.$$ (M. I. Pierre.)

SOUS-CHLORURE DE CARBONE. C^4Cl^2.

C^4	300,00	26,13
Cl^2.......	886,40	73,87
	1186,40	100,00

Ce chlorure de carbone a été trouvé par M. Julin comme produit accidentel de la préparation de l'acide azotique, et analysé par MM. Faraday et Philips. M. Regnault est parvenu à le reproduire en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge les deux chlorures de carbone précédents ou le perchlorure C^2Cl^4. Il se dégage du chlore, et l'on trouve dans la partie froide du tube des aiguilles blanches, soyeuses, qu'on enlève à l'aide de l'éther, et qu'on purifie par une nouvelle distillation.

Ce composé se présente en aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, presque sans odeur, et insipides ; il bout à une température élevée. Une chaleur blanche le décompose complétement en chlore et en charbon.

PERCHLORURE DE CARBONE. C^2Cl^4.

C^2......	150,00	7,80	4 vol.
Cl^4......	1772,80	92,20	8 vol.
	1922,80	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Le perchlorure de carbone est liquide, incolore, d'une odeur piquante, qui a de l'analogie avec celle du sesquichlorure.

Sa densité est égale à 1,6. Il bout, sans s'altérer, à 78°. La densité de sa vapeur est 5,415.

A une température rouge, il se décompose et donne des combinaisons moins chlorurées, et principalement le chlorure de carbone C^4Cl^4.

Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La potasse en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool est sans action sur ce corps. Il en est de même de la dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium qui change au contraire facilement le sesquichlorure C^4Cl^6 en chlorure C^4Cl^4.

Si l'on fait passer de la vapeur de perchlorure de carbone dans un tube de verre chauffé au rouge sombre, on obtient un chlorure de carbone isomérique avec le sesquichlorure, mais dont la densité de vapeur est 4,082. (M. Regnault.)

Le perchlorure de carbone forme avec l'acide sulfureux un composé cristallisable qui a pour formule $(SO^2)^2,C^2Cl^4$. (M. Kolbe.)

Le perchlorure de carbone C^2Cl^4 est formé de 92,2 de chlore et de 7,8 de carbone. 1 volume de sa vapeur contient :

1 volume de vapeur de carbone.	= 0,4233
2 volumes de chlore	= 4,8800
	5,3033

La formule C^2Cl^4 représente 4 volumes de vapeur de perchlorure de carbone.

Préparation.

Le perchlorure de carbone a été découvert par M. Regnault, qui l'a obtenu par l'action prolongée d'un excès de chlore sur l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois (C^2H^3Cl) ou sur le chloroforme (C^2HCl^3). La réaction se fait assez difficilement, même au soleil.

On exécute cette préparation en plaçant le chloroforme dans une cornue tubulée munie de son récipient, et en faisant arriver par la tubulure un courant de chlore dans le liquide. On facilite la réaction en chauffant légèrement la cornue, et l'on distille à plusieurs reprises la liqueur dans un courant de chlore jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'acide chlorhydrique. Le liquide, après avoir été agité avec un peu de mercure qui lui enlève du chlore libre, est soumis à la distillation.

On obtient facilement le perchlorure de carbone, en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge et rempli de fragments de porcelaine, du chlore saturé de vapeurs de sulfure de carbone. Ces vapeurs ne doivent pas être en excès, car elles ne seraient décomposées qu'en partie et viendraient se condenser avec le produit de la réaction, qui est un mélange de chlorure de soufre et de perchlorure de carbone ; ce mélange est condensé dans un récipient entouré de glace, et communiquant avec le tube de porcelaine. On le laisse en contact pendant longtemps avec une dissolution concentrée de potasse caustique ou avec du lait de

chaux, qui décomposent le chlorure de soufre sans faire éprouver d'altération au perchlorure de carbone. (MM. Wœhler et Kolbe.)

Une distillation sépare ce dernier composé de tous les corps étrangers qu'il pourrait contenir.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE BROME.

Certains échantillons de brôme du commerce contiennent jusqu'à 6 pour 100 d'un composé particulier, le bromure de carbone, qu'on peut obtenir directement en faisant agir le brôme sur l'éther et même sur l'alcool ; la production de ce composé augmente beaucoup en présence d'une certaine quantité de chlore. Le bromure de carbone est un liquide incolore, huileux, d'une odeur très agréable, d'une densité égale à 2,436. Il n'est pas solidifié par un froid de — 25° ; son point d'ébullition est à 120°, de sorte qu'il se prépare aisément du brôme par distillation. Il est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique son odeur et sa saveur ; l'alcool, l'éther, le brôme le dissolvent en toute proportion. Il n'est pas décomposé par les acides sulfurique et azotique. Avec l'hydrate de potasse en fusion il donne du bromure de potassium et du carbonate de potasse ; mais les dissolutions alcalines étendues ne l'altèrent pas, de sorte qu'on lui enlève aisément le brôme qu'il retient, en l'agitant avec une dissolution de potasse. (M. Poselger.)

Quand on fait agir 2 parties de brôme sur 1 partie du composé $C^4H^4I^2$ (qui se produit dans la décomposition de l'éther iodhydrique à la chaleur rouge, et qu'on peut préparer en faisant agir l'iode sur l'alcool), on obtient un mélange de bromure d'iode et d'un bromure de carbone qui paraît être identique avec le précédent. On en sépare aisément le bromure d'iode par un lavage avec une eau alcaline.

On a signalé un autre bromure de carbone, dont la composition peut être représentée par la formule CBr ou mieux C^4Br^4. Ce corps se présente sous forme de lamelles cristallines ; il est blanc, onctueux au toucher, d'une odeur éthérée, d'une saveur âcre ; il fond à 50° et se sublime sans altération. Il est à peu près insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides et les alcalis ne le décomposent pas.

On obtient ce composé en traitant l'alcool ou l'éther par le brôme, saturant par la potasse l'acide bromhydrique qui se forme dans cette réaction et soumettant le produit à la distillation. Le résidu, traité par l'eau, donne un dépôt blanc cristallin, qui n'est autre que le bromure de carbone ; on le purifie par des lavages à l'eau. (M. Lœwig.)

COMBINAISON DU CARBONE AVEC L'IODE.

On connaît un iodure de carbone, auquel on a attribué la formule CI ou mieux C^4I^4. Ce composé est un liquide d'une faible couleur jaunâtre, d'une odeur vive et éthérée, d'une saveur douce particulière. Il est à peine soluble dans l'eau. Il se décompose à l'air, en abandonnant de l'iode. Le chlore le détruit immédiatement, mais le potassium est sans action sur lui. (Sérullas.)

On prépare ce corps en distillant un mélange de 1 partie de perchlorure de phosphore, ou de 4 parties de bichlorure de mercure, avec 1 partie du composé $C^4H^4I^2$ (voy. page précédente) (M. Kopp). L'iodure de carbone se volatilise et vient se rendre dans un récipient qui contient de l'eau ; on le purifie en lavant avec une dissolution de potasse, puis avec de l'acide sulfurique concentré, et enfin avec de l'eau pure.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC LE SOUFRE.

On ne connaît jusqu'à présent qu'une seule combinaison du carbone avec le soufre ; sa formule est CS^2: elle correspond à l'acide carbonique. Lampadius l'obtint le premier en 1796 en distillant une tourbe pyriteuse.

Le charbon qui a servi à la préparation du sulfure de carbone retient une certaine quantité de soufre qu'on ne peut en chasser par la plus forte calcination, et qui paraît être en combinaison avec du carbone. Ce charbon, chauffé avec de l'azotate de potasse, donne un résidu qui contient du sulfate de potasse. (Berzelius.)

SULFURE DE CARBONE. CS^2.

C.	75,00	15,78	. . . . .	2 vol.
S^2.	400,00	84,22	. . . . .	$\frac{2}{3}$ de vol.
	475,00	100,00	Éq. en vol.	2 vol.

Le sulfure de carbone est liquide, incolore, d'une densité égale à 1,263 ; sa fluidité est comparable à celle de l'éther; on l'a nommé pendant longtemps *alcool de soufre*. C'est un des corps les plus réfringents que l'on connaisse.

Son odeur fétide et caractéristique rappelle celle de l'acide sulfhydrique ; l'eau ne le dissout pas d'une manière sensible, mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il se mêle aisément aux huiles fixes ou aux huiles volatiles.

Le sulfure de carbone, soumis à un froid très vif, ne se solidifie pas ; aussi l'emploie-t-on quelquefois comme liqueur thermométrique pour

mesurer les basses températures. Il bout à 45°. La densité de sa vapeur est 2,67. En s'évaporant dans le vide, le sulfure de carbone peut produire un froid de — 60°.

Le sulfure de carbone est très inflammable, et forme en brûlant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. La tension de sa vapeur est considérable à la température ordinaire ; si l'on introduit une petite quantité de sulfure de carbone dans un flacon rempli d'air ou d'oxygène, il s'y réduit en vapeur et le mélange détone fortement à l'approche d'une bougie allumée.

La flamme bleue et l'odeur d'acide sulfureux que produit le sulfure de carbone en brûlant servent à le distinguer des autres corps liquides inflammables.

On conçoit que la chaleur la plus intense ne doive pas altérer le sulfure de carbone, puisque son mode de préparation consiste à mettre en présence, à une très haute température, le soufre et le carbone.

Plusieurs métaux chauffés au rouge, le cuivre, par exemple, décomposent le sulfure de carbone, s'emparent du soufre pour former des sulfures, et mettent le carbone en liberté.

On a vu précédemment que le chlore décompose le sulfure de carbone à la température rouge en formant du chlorure de soufre et du perchlorure de carbone.

Le soufre est soluble dans le sulfure de carbone et s'en dépose par une évaporation lente sous la forme de cristaux transparents semblables aux cristaux de soufre natif.

Le phosphore se dissout facilement dans le sulfure de carbone ; il suffit de 1 partie de ce liquide pour dissoudre 20 parties de phosphore.

Les oxydes métalliques chauffés dans la vapeur de sulfure de carbone se transforment en sulfures ; il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Le sulfure de carbone peut être comparé à l'acide carbonique dans lequel les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre. Il se combine en effet avec les sulfures métalliques, et forme ainsi des *sulfosels* ayant pour formule générale MS,CS^2 et correspondant aux carbonates MO,CO^2. Aussi le sulfure de carbone est-il quelquefois appelé *acide sulfocarbonique*.

On connaît une combinaison d'acide sulfhydrique et de sulfure de carbone qui a pour formule HS,CS^2. Elle se produit quand on décompose un sulfocarbonate dont le métal peut s'emparer de l'oxygène de l'eau ou du chlore de l'acide chlorhydrique ; la réaction peut être ainsi représentée : $MS,CS^2 + HO = HS,CS^2 + MO$ ou $MS,CS^2 + HCl = HS,CS^2 + MCl$. La méthode la plus convenable pour préparer cette combinaison consiste à traiter du sulfure de carbone par de l'alcool anhydre saturé de gaz ammoniac. Il se forme ainsi un précipité cristallin de sulfocarbonate

d'ammoniaque (AzH^3,HS,CS^2) qu'on purifie par des lavages à l'alcool et à l'éther. On le décompose ensuite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendus ; il se sépare un liquide brun-rouge, oléagineux, transparent, qui n'est autre que la combinaison HS,CS^2. (M. Zeise.)

Analyse.

On détermine la composition du sulfure de carbone en brûlant un poids connu de ce corps avec du chromate de plomb, dans un tube à analyse organique auquel est adapté un appareil à potasse de Liebig. (Voy. *Analyse des matières organiques sulfurées.*) Le soufre est retenu par l'oxyde du chromate à l'état de sulfate de plomb, tandis que le carbone se transforme en acide carbonique qui est absorbé par la potasse du tube de Liebig : en pesant ce tube avant et après la combustion, la différence de poids donne la quantité d'acide carbonique produit. On déduit alors du poids de l'acide carbonique la quantité de carbone contenue dans le sulfure de carbone.

Le soufre est dosé dans une seconde expérience.

Dans ce but on soumet un poids connu de sulfure de carbone à l'action d'un mélange alcalin oxydant contenant du nitre : on transforme ainsi le soufre en un sulfate soluble qu'on précipite à l'état de sulfate de baryte; le poids de ce sel dont la composition est connue donne la proportion de soufre.

On trouve ainsi que 100 parties de sulfure de carbone contiennent :

Carbone	15,78
Soufre	84,22
	100,00

Ces nombres sont entre eux exactement dans le rapport de 1 équivalent de carbone et 2 équivalents de soufre.

La quantité de sulfure de carbone qui se combine avec 1 équivalent de monosulfure de potassium est 475.

Ce nombre se compose de 400 = 2 équivalents de soufre et de 75 = 1 équivalent de carbone : la formule du sulfure de carbone est donc CS^2; elle représente 1 équivalent de ce corps.

On peut encore déduire la composition du sulfure de carbone de la densité de sa vapeur ; en effet :

C représente 2 volumes de vapeur de carbone pesant	0,8466
S^2 représente $\frac{2}{3}$ de volume de vapeur de soufre pesant	4,4364
CS^2.	5,2830

Ce nombre est sensiblement double de la densité de vapeur (2,67) déterminée par l'expérience directe.

On voit que la formule CS^2 correspond à 2 volumes de vapeur de sulfure de carbone.

Préparation.

On obtient le sulfure de carbone :

1° En distillant dans une cornue de grès un mélange de pyrite et de charbon.

2° En faisant passer de la vapeur de soufre sur du charbon chauffé au rouge dans un tube de grès ou de porcelaine (pl. XIV, fig. 4).

Dans ce dernier procédé, qui est généralement employé dans les laboratoires, le tube de porcelaine communique d'un côté avec une allonge qui se rend dans un ballon refroidi, et de l'autre porte un bouchon que l'on doit pouvoir enlever facilement. C'est par cette extrémité que l'on introduit de temps en temps dans le tube de petits fragments de soufre, qui entrent en fusion et se volatilisent ensuite. On incline légèrement le tube de porcelaine du côté des appareils condensateurs, pour faciliter l'écoulement du soufre.

Au commencement de la réaction, il se produit de l'acide sulfhydrique provenant de la combinaison du soufre avec l'hydrogène que contient toujours le charbon ; on obtient ensuite du sulfure de carbone laiteux, qui se trouve mélangé à un excès de soufre, dont on le débarrasse en le soumettant à une distillation qui donne le sulfure de carbone tout à fait incolore.

Pour préparer dans les laboratoires une plus grande quantité de sulfure de carbone on introduit des fragments de charbon dans une cornue de grès vernissée intérieurement, et qui porte une tubulure plongeant jusqu'à sa partie inférieure, comme la cornue représentée dans la figure 2 (pl. XIV). Le col de la cornue communique avec une allonge et un ballon que l'on doit refroidir continuellement ; la cornue est portée à un rouge très vif, et l'on fait tomber de temps en temps de petits fragments de soufre par la tubulure, que l'on bouche après chaque addition de soufre (pl. XIV, fig. 3). Le soufre qui tombe au fond de la cornue se réduit en vapeur et se combine avec le charbon chauffé au rouge. On peut obtenir par cette méthode, en quelques heures, 500 grammes de sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone est actuellement fabriqué en grand, à cause des applications importantes qu'il a reçues depuis quelques années pour la *volcanisation* du caoutchouc. On emploie dans cette fabrication un cylindre de fonte très épais, qu'on lute soigneusement à l'intérieur et à l'extérieur avec de la terre réfractaire. Ce cylindre est rempli de charbon de bois calciné (braise de boulanger) ; il est placé verticalement dans un fourneau ; sa base supérieure porte deux tubulures qui s'ouvrent en dehors du fourneau : dans l'une est ajusté un tube de fer qui plonge jusqu'au fond du cylindre et par lequel on introduit de temps en temps du soufre en morceaux ; l'autre tubulure permet de recharger de la braise dans le cylindre, de sorte que l'opération est continue. Les vapeurs de

sulfure de carbone s'échappent par un tuyau placé latéralement à la partie supérieure du cylindre, et se condensent, d'abord dans une bombone, puis dans un serpentin.

Un appareil ainsi construit peut fournir, en un jour, jusqu'à 100 kilogrammes de sulfure de carbone brut qu'on rectifie ensuite par une distillation au bain-marie dans un alambic de zinc. Le cylindre de fonte est rapidement attaqué et doit être remplacé quand l'appareil a marché pendant une semaine.

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU SULFURE DE CARBONE.

SULFITE DE PERCHLORURE DE CARBONE. $C^2Cl^4,2SO^2$.

Ce corps a été obtenu, pour la première fois, par Berzelius et Marcet, en faisant agir l'eau régale sur le sulfure de carbone. M. Kolbe a fait récemment une étude complète de ce composé et des produits qui en dérivent.

Propriétés.

Le sulfite de perchlorure de carbone est solide, blanc, cristallin, d'une odeur très vive, et excitant le larmoiement. Il entre en fusion à 135° et en ébullition à 170° ; il peut être sublimé et donne ainsi de petits cristaux rhomboédriques. Il est soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone ; il est insoluble dans l'eau. Il ne précipite l'azotate d'argent qu'au bout de quelque temps, lorsqu'il s'est partiellement décomposé. Il ne rougit le tournesol qu'en présence de l'eau.

Le sulfite de perchlorure de carbone se décompose au rouge sombre quand on dirige ses vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé ; il se forme du chlore, de l'acide sulfureux et du protochlorure de carbone :



$$2(C^2Cl^4,2SO^2) = Cl^4 + 4SO^2 + C^4Cl^4.$$

Il se décompose lentement au contact de l'eau ou de l'air humide en formant des acides sulfureux, sulfurique, carbonique et chlorhydrique. Quand on le chauffe avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acides sulfureux, chlorhydrique et chloroxycarbonique.

Préparation.

Pour préparer ce corps on abandonne au repos, dans un endroit frais, un flacon qui renferme du sulfure de carbone et un mélange d'acide chlorhydrique et de peroxyde de manganèse propre à produire du chlore. On agite ensuite le mélange à plusieurs reprises et on le maintient pendant quelques jours à la température de 30°. Il faut avoir soin d'ouvrir de temps en temps le flacon, afin qu'il ne se brise point par suite de l'expansion des gaz qu'il contient. On accélère la réaction en ajoutant

à la masse une quantité d'acide azotique représentée par le double du poids du sulfure de carbone employé.

Le mélange est ensuite soumis à la distillation ; on obtient d'abord du sulfure de carbone non décomposé et un liquide jaunâtre particulier ; le sulfite de perchlorure de carbone se volatilise ensuite et vient se condenser sur les parois du récipient.

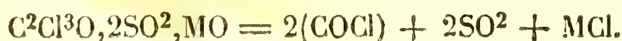
CHLOROSULFURE DE CARBONE. $C^4S^4Cl^4$.

Le produit liquide de la distillation précédente contient du sulfure de carbone, du chlorure de soufre et une combinaison particulière qu'on sépare en distillant plusieurs fois le produit avec de l'eau et de la chaux ou de la magnésie hydratée qui décompose le chlorure de soufre. Cette même combinaison se produit quand on fait passer dans un tube chauffé au rouge des vapeurs de perchlorure de carbone et de l'hydrogène sulfuré. Mais dans tous les cas il est très difficile de l'obtenir exempte de sulfure de carbone, de chlorure de soufre ou de chlorure de carbone. L'analyse de cette combinaison a prouvé qu'elle contient le même nombre d'équivalents de soufre, de chlore et de carbone ; on l'a regardée comme un composé de sulfure et de perchlorure de carbone : $(CS^2)^2 + C^2Cl^4 = C^4S^4Cl^4$. Ce corps est liquide, d'une couleur jaunâtre, d'une odeur vive et irritante ; il bout à 70° environ ; sa densité est 1,46. Il n'est décomposé ni par l'eau, ni par les acides, même par l'acide azotique. Le sulfure de carbone, la potasse caustique le décomposent peu à peu. Il absorbe le gaz ammoniac. (MM. Wœhler et Kolbe.)

ACIDE PERCHLOROCARBOSULFUREUX. $C^2Cl^3O,2SO^2,HO$.

Ce composé est solide, incolore, inodore, très soluble dans l'eau et déliquescent. Sa dissolution aqueuse laisse déposer des cristaux prismatiques dont la formule est $C^2Cl^3O,2SO^2,HO + 2HO$. Ces cristaux fondent à 130° et se volatilisent au-dessus de 160° en se décomposant partiellement en acides sulfureux, chlorhydrique et chloroxycarbonique.

L'acide perchlorocarbosulfureux n'est pas décomposé quand on le fait bouillir avec de l'acide azotique fumant ou de l'eau régale ; il peut déplacer plusieurs acides énergiques, tels que l'acide chlorhydrique. Il forme, en s'unissant directement avec les bases, des sels qui sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et qui se décomposent au-dessus de 300° en dégageant des acides sulfureux et chloroxycarbonique et en laissant pour résidu un chlorure métallique :



$$C^2Cl^3O,2SO^2,MO = 2(COCl) + 2SO^2 + MCl.$$

Préparation.

On obtient le perchlorocarbosulfite de baryte en faisant digérer de l'eau de baryte avec du sulfite de perchlorure de carbone. On évapore la

liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool, qui abandonne le sel cristallisé en lamelles incolores. Ce sel est décomposé par l'acide sulfurique; l'excès de cet acide est enlevé par le carbonate de plomb, et l'excès de carbonate de plomb par l'acide sulfhydrique. On obtient ainsi l'acide perchlorocarbosulfureux à l'état de pureté.

Le sulfite de perchlorure de carbone, traité à une douce chaleur par une dissolution de potasse ou de soude, donne les perchlorocarbosulfites de potasse et de soude. Les autres sels s'obtiennent par l'action de l'acide libre sur les carbonates. Ces différents sels cristallisent avec plusieurs équivalents d'eau; ils possèdent tous une saveur styptique et acerbe particulière.

SULFITE DE PROTOCHLORURE DE CARBONE. $C^2Cl^2,2SO^2$.

Ce composé n'a pu être obtenu à l'état anhydre. Il se produit quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution alcoolique de sulfite de perchlorure de carbone qui perd ainsi 2 équivalents de chlore en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique. La même réaction se produit avec d'autres agents de réduction, tels que l'acide sulfhydrique, le protochlorure d'étain, le fer, le zinc, etc.

La dissolution de sulfite de protochlorure de carbone est incolore et inodore; elle absorbe rapidement l'oxygène en formant de l'acide sulfurique et de l'acide chloroxycarbonique. Elle possède une réaction très acide qui persiste même quand on l'a fait bouillir avec de l'oxyde de plomb.

L'action du chlore transforme ce composé en sulfite de perchlorure; le chlore précipite en effet la dissolution aqueuse de sulfite de protochlorure de carbone qu'on obtient en faisant digérer de l'acide sulfureux liquide avec le sulfite de perchlorure de carbone.

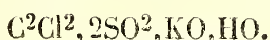
ACIDE CHLOROCARBOSULFUREUX. $C^2Cl^2,2SO^2,2HO$

Cet acide, à l'état hydraté, se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques incolores, déliquescents, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fond en se décomposant au-dessus de 140° ; il résiste à l'oxydation par voie humide et décompose les chlorures comme l'acide perchlorocarbosulfureux. Il forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Préparation.

On obtient cet acide en précipitant par l'acide sulfurique la dissolution alcoolique du sel qu'il forme avec la potasse. L'excès d'acide sulfurique est précipité par l'eau de baryte. La liqueur est ensuite évaporée à consistance sirupeuse et reprise par l'éther bouillant, qui ne dissout que l'acide chlorocarbosulfureux.

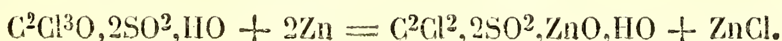
Le sel de potasse s'obtient en traitant le sulfite de protochlorure de carbone par la potasse ; il a pour formule :



$$C^2Cl^2,2SO^2,KO,HO.$$

On le purifie par des cristallisations répétées.

On peut aussi décomposer par le zinc l'acide perchlorocarbosulfureux :



$$C^2Cl^3O,2SO^2,HO + 2Zn = C^2Cl^2,2SO^2,ZnO,HO + ZnCl.$$

La dissolution du sel de zinc est ensuite décomposée par le carbonate de potasse.

Les autres sels se préparent avec l'acide libre et les carbonates.

ACIDE CHLOROMÉTHYLOSULFUREUX. $C^2HCl,2SO^2,HO$.

La dissolution aqueuse de cet acide peut être amenée à consistance sirupeuse par la concentration ; elle ne se décompose qu'au-dessus de 140°. Elle possède une réaction fortement acide et ne donne pas de cristaux.

L'acide chlorométhylosulfureux se prépare en décomposant par le zinc une dissolution d'acide perchlorocarbosulfureux à laquelle on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique. La transformation n'est complète que si l'on fait passer dans la liqueur le courant électrique produit par 2 ou 3 éléments de Bunsen. La dissolution doit toujours contenir un léger excès d'acide. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on précipite la liqueur par le carbonate de potasse, on filtre, on évapore à sec, et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant. Cette dissolution est précipitée par l'acide sulfurique ; on l'évapore jusqu'à ce que le point d'ébullition atteigne 130° ; l'acide chlorhydrique se dégage ; la liqueur acide est ensuite saturée par le carbonate de plomb, puis précipitée par l'acide sulfhydrique. L'acide chlorométhylosulfureux se trouve ainsi isolé.

Les chlorométhylosulfites sont tous solubles dans l'eau, cristallisables pour la plupart, et peuvent s'obtenir au moyen de l'acide libre et des carbonates. Le sel de potasse a pour formule : $C^2HCl,2SO^2,HO,KO$.

ACIDE MÉTHYLOSULFUREUX. $C^2H^2,2SO^2,HO$.

La dissolution aqueuse de cet acide est sirupeuse, incristallisable, incolore, inodore ; elle brunit et se décompose au-dessus de 130°.

On prépare cette dissolution en décomposant par un courant électrique une dissolution aqueuse de perchlorocarbosulfite de zinc. La liqueur doit être neutre ou légèrement alcaline ; deux lames de zinc amalgamé servent d'électrodes ; le courant doit être maintenu pendant dix heures environ. L'acide méthylosulfureux se retire de son sel de zinc comme l'acide précédent.

La substitution de l'hydrogène au chlore qui produit l'acide méthylosulfureux peut aussi s'effectuer au moyen d'un amalgame formé de 100 parties de mercure et de 1 partie de potassium qu'on fait agir sur la dissolution du perchlorocarbosulfite de potasse.

Les méthylosulfites sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisent facilement. Le sel de potasse a pour formule : $C^2H^2,2SO^2,HO,KO$.

COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE SÉLÉNIUM.

Le sélénium ne se combine pas directement avec le carbone, même quand on fait passer des vapeurs de sélénium sur du charbon chauffé au rouge blanc.

Lorsqu'on distille un mélange de cyanoferrure de potassium et d'un excès de sélénium, on obtient un produit liquide, incolore, dont l'odeur rappelle celle du sulfure de carbone, et qui a été considéré comme du séléniure de carbone. (Berzelius.)

COMBINAISON DU CARBONE AVEC LE PHOSPHORE.

Dans la préparation du phosphore, une certaine quantité de charbon passe dans le récipient ; la peau de chamois dans laquelle on filtre le phosphore brut retient une matière dont on peut séparer encore du phosphore par une distillation ménagée ; le résidu de cette distillation est un corps solide, d'un jaune orangé foncé, inaltérable à l'air, qui se décompose au rouge en phosphore et en charbon. Ce corps a été regardé comme un phosphure de carbone. (Berzelius.)

BORE.

ÉQUIVALENT : B = 136,15.

Le bore a été découvert simultanément en Angleterre par Davy, et en France par Gay-Lussac et M. Thenard.

Propriétés.

Le bore est un corps solide, pulvérulent, d'un brun foncé un peu verdâtre, salissant les doigts. Il est absolument fixe et infusible aux plus hautes températures de nos fourneaux; quand on le chauffe au rouge blanc dans un gaz qui est sans action sur lui, il prend de l'agrégation; sa couleur devient plus foncée et il tombe au fond d'un vase plein d'acide sulfurique concentré, tandis que dans son état ordinaire, il surnage ce liquide. En soumettant le bore à l'action d'une pile de 600 éléments de Bunsen, on a pu le fondre sous forme d'un globule noir, brillant et très dur; l'expérience a été faite dans une atmosphère d'azote. (M. Despretz.)

Le bore n'est altéré ni par l'eau froide ni par l'eau bouillante; mais il paraît se dissoudre dans l'eau, et surtout dans une eau alcaline, en lui communiquant une teinte jaune verdâtre : cette dissolution est précipitée par certains sels, le sel ammoniac par exemple; quand on l'évapore à siccité, on obtient un résidu verdâtre et légèrement translucide. Lorsque le bore a été chauffé dans un gaz qui n'agit pas chimiquement sur lui, il ne peut plus se dissoudre dans l'eau.

Le bore est insoluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

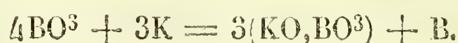
Le bore a beaucoup d'affinité pour l'oxygène. Chauffé au contact de l'air à une température de 300° environ, il brûle avec vivacité, en lançant des étincelles rougeâtres, à la manière du charbon en poudre. Dans l'oxygène sa combustion est encore plus facile. Il se produit ainsi de l'acide borique qui recouvre le bore non brûlé comme d'un vernis, ce qui rend la combustion complète de ce corps assez difficile. On peut enlever l'acide borique par des lavages à l'eau ; on obtient ainsi un résidu de bore qu'on brûle de nouveau, quand on veut déterminer par la synthèse la composition de l'acide borique.

Un mélange de bore et d'azotate de potasse détone avec violence quand on le chauffe au rouge naissant. Le bore décompose, à l'aide de la chaleur, les alcalis hydratés et les carbonates alcalins : dans le premier cas il s'oxyde aux dépens de l'eau et il se dégage de l'hydrogène ; dans le second il réduit l'acide carbonique des carbonates et il se dépose du charbon. L'acide azotique et l'eau régale oxydent très facilement le bore et le transforment en acide borique, comme tous les autres corps oxydants qui agissent sur le bore.

Le bore n'est point attaqué par une dissolution bouillante de potasse. Il réduit, à une température plus ou moins élevée, la plupart des oxydes ou des sels métalliques.

Préparation.

On fait fondre de l'acide borique dans un creuset de platine, de manière à lui faire perdre toute son eau ; quand il est refroidi, on le réduit en poudre fine ; l'opération doit se faire promptement afin que cette poudre n'attire pas l'humidité de l'air. On l'introduit avec quelques morceaux de potassium ou de sodium dans un tube de verre fermé à un bout ; ce tube est recouvert de lut ; on peut aussi employer un tube de cuivre. En chauffant avec quelques charbons jusqu'à 150° environ, une réaction très vive se produit avec dégagement de lumière ; le potassium s'empare de l'oxygène d'une partie de l'acide borique, met le bore en liberté et se combine avec l'acide non décomposé pour former du borate de potasse :



$$4BO^3 + 3K = 3(KO,BO^3) + B.$$

En traitant par l'eau le produit de cette réaction, on dissout le borate de potasse et l'acide borique en excès ; le bore reste en suspension dans la liqueur sous la forme d'une poudre très divisée qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave avec soin après avoir saturé la potasse en excès par l'acide chlorhydrique.

Ce procédé a été suivi par les auteurs de la découverte du bore. On obtient peut-être une plus grande quantité de bore, pour la même quantité de potassium, au moyen du procédé suivant employé par Berzelius.

On précipite une dissolution de fluorure de potassium par l'acide double qu'on obtient en dissolvant à froid de l'acide borique dans de l'acide fluorhydrique ; ce précipité, qui est très peu soluble, est lavé avec soin et desséché presque jusqu'au rouge. On le mêle alors avec son poids de potassium qu'on fait fondre en remuant le mélange avec une baguette de fer ; en chauffant au rouge naissant, la réaction se détermine ; la masse est reprise par l'eau, qui dissout le fluorure de potassium et laisse le bore. Dans cette préparation, il faut employer un léger excès de potassium ; en effet, si tout le sel de potasse n'était pas décomposé, il serait très difficile de l'enlever par des lavages.

Quand on se sert de tubes de verre pour ces opérations, on peut craindre que le potassium ne réduise une partie de la silice du verre et que le bore ne soit mêlé de silicium ; il vaut mieux opérer dans des vases de fer.

Comme les dernières eaux de lavage peuvent entraîner un peu de bore, quand le sel soluble est enlevé complétement, on continue à laver avec une eau contenant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque ; ce sel est enlevé ensuite par un dernier lavage à l'alcool.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE BORIQUE. BO^3.

B	136,15	31,22
O^3.	300,00	68,78
	436,15	100,00

Ce corps se présente en cristaux lamelleux, incolores, inodores, d'une saveur faible. 100 parties d'eau à 20° dissolvent 4 parties d'acide borique et 34 parties à 100°. Une dissolution froide d'acide borique colore en rouge vineux la teinture bleue de tournesol, à la manière des acides faibles ; mais une dissolution saturée à chaud donne au tournesol une teinte pelure d'oignon (M. Malaguti). L'acide borique colore en brun la teinture de curcuma, et l'hématine en bleu, comme le ferait un alcali.

La dissolution d'acide borique dans l'alcool brûle avec une flamme verte qui sert souvent à caractériser cet acide.

L'eau qui tient en dissolution ou en suspension de l'acide borique, et que l'on distille rapidement dans une cornue de verre, entraîne une certaine quantité d'acide borique qui se dépose dans le dôme de la cornue ou dans le récipient sous forme de paillettes incolores et micacées. Avec une dissolution d'acide borique dans l'alcool on obtiendrait le même résultat.

Lorsqu'on chauffe à une température d'un rouge sombre de l'acide borique cristallisé, une partie de l'acide se trouve entraînée par l'eau de cristallisation qui se volatilise; mais l'acide borique anhydre entre en fusion au rouge sombre et ne se volatilise qu'à une température très élevée.

L'acide borique est un acide très faible; à la température ordinaire, il décompose les carbonates, mais la plupart des autres acides le déplacent de ses combinaisons salines. Le borate de soude en dissolution dans l'eau est décomposé par l'acide sulfureux, par le chlore, le brôme, l'iode et même par le soufre, qui forme dans ce cas un polysulfure alcalin et un hyposulfite. Quand on ajoute un excès d'acide borique dans une dissolution de borate de potasse, jusqu'à ce qu'elle rougisse le tournesol, elle prend une réaction alcaline si l'on y verse ensuite un excès d'eau. Toutefois, en raison sans doute de sa fixité, l'acide borique décompose à une température élevée des sels qui contiennent des acides plus énergiques mais moins fixes que lui. Si, par exemple, on calcine de l'acide borique avec du sulfate de soude, il se produit du borate de soude et de l'acide sulfurique qui se dégage et se décompose en acide sulfureux et en oxygène. Les phosphates sont aussi décomposés par l'acide borique.

L'acide borique fondu ne décompose pas le chlorure de sodium ; mais il

suffit de la présence d'une petite quantité d'eau pour qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique et formation de borate de soude. (M. H. Rose.)

L'acide borique dissout par fusion les oxydes métalliques, avec lesquels il forme des masses vitreuses différemment colorées, qui servent à caractériser ces oxydes.

L'hydrogène et le charbon sont sans action sur l'acide borique; toutefois, lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de charbon et d'acide borique chauffé au rouge vif, le charbon s'empare de l'oxygène de l'acide borique, et le chlore forme avec le bore du chlorure de bore, liquide très volatil, qu'on peut recueillir dans des réfrigérants entourés de glace et de sel marin.

Le charbon agit de la même manière à une température élevée sur l'alumine, ou sur la silice, et peut, en présence du chlore, former du chlorure d'aluminium ou du chlorure de silicium.

L'affinité du charbon pour l'oxygène, jointe à celle du chlore pour le bore, l'aluminium ou le silicium, détermine donc une décomposition que le chlore seul ou le charbon ne pourrait pas produire.

L'acide borique chauffé avec le potassium cède son oxygène à ce métal, et se décompose en bore et en oxygène qui s'unit au potassium ; il se forme de la potasse qui se combine avec de l'acide borique non décomposé pour produire du borate de potasse. Nous rappellerons que c'est au moyen de cette réaction que Gay-Lussac et M. Thenard ont isolé le bore.

L'acide borique cristallisé contient 43 pour 100 d'eau : il a pour formule $BO^3,3HO$. A 160°, il se change en un corps vitreux, homogène, qui retient la sixième partie de l'eau contenue dans l'acide cristallisé. Il reste donc un hydrate $(BO^3)^2,HO$ qui correspond par sa composition au borax anhydre $NaO,2BO^3$. (Ebelmen et M. Bouquet.)

Chauffé à une température plus élevée, l'acide borique se transforme en acide anhydre ; le dégagement du dernier équivalent d'eau entraîne une certaine quantité d'acide borique.

L'acide déshydraté ne perd plus de son poids par une fusion prolongée au rouge : il forme alors un verre transparent qui s'étire en fils très déliés.

Les plaques d'acide borique fondu qu'on laisse refroidir se fendillent avec bruit, et chaque fissure devient lumineuse dans l'obscurité.

Cet acide, d'une transparence parfaite quand il vient d'être coulé, devient opaque au bout d'un certain temps. Il absorbe peu à peu l'humidité de l'air.

Analyse.

On détermine la quantité d'oxygène que contient l'acide borique en évaluant l'augmentation de poids que subit un poids connu de bore quand on le chauffe dans l'air ou dans l'oxygène de manière à le transformer en acide borique. Il est préférable d'opérer l'oxydation du bore au

moyen de l'acide azotique. On obtient ainsi pour la composition de cet acide :

Bore.	31,22
Oxygène.	68,78
	100,00

On représente généralement l'acide borique par la formule BO^3, d'où l'on déduit pour l'équivalent du bore le nombre 136,15. L'équivalent de l'acide borique devient alors :

B. . . .	= 136,15
O^3 . . .	= 300,00
BO^3. . .	= 436,15

2 équivalents d'acide borique se combinent avec 1 équivalent de soude pour former le borax ($NaO,2BO^3$).

État naturel. — Préparation.

L'acide borique existe dans la nature, combiné tantôt avec la soude (borax), tantôt avec la magnésie (boracite).

L'acide borique libre se rencontre quelquefois sous forme de masses pailletées dans les cratères des volcans, notamment dans celui de Vulcano. Mais le plus souvent il existe en dissolution dans les eaux de certains lacs ; il est alors entraîné par des jets de vapeur, ou *fumaroles*, qui s'échappent de l'intérieur de la terre et viennent souvent former de petits lacs à la surface du sol. C'est un gisement de cette nature qu'on exploite en Toscane, et qui fournit annuellement la plus grande partie de l'acide borique consommé en Europe.

Les gaz qui s'échappent, avec la vapeur d'eau, des fumaroles de Toscane présentent la composition suivante sur 100 parties :

Acide carbonique.	57,30
Azote.	34,80
Oxygène	6,57
Acide sulfhydrique	1,33
	100,00

(M. Payen.)

On peut expliquer la présence de l'acide sulfhydrique dans ce mélange, ainsi que la formation de l'acide borique, en admettant que le sol de la Toscane renferme, à une grande profondeur, des dépôts de sulfure de bore qui se décomposerait au contact de l'eau en acides borique et sulfhydrique :


$$BS^3 + 3HO = BO^3 + 3HS.$$ (M. Dumas.)

L'acide borique se trouve en Toscane dans de petits lacs, naturels ou artificiels, qui portent le nom de *lagoni*. Sous les lagoni viennent débou-

cher de petits cratères appelés *soffioni* qui dégagent continuellement de la vapeur d'eau entraînant de l'acide borique. Cet acide borique vient se dissoudre dans l'eau des lagoni ; lorsque ces dissolutions ont été amenées à une concentration convenable, il suffit de les laisser refroidir pour obtenir de l'acide borique cristallisé.

On évapore les dissolutions d'acide borique en profitant de la chaleur qui résulte de la condensation de la vapeur des soffioni ; cette vapeur est amenée par des conduits de bois ou de terre cuite sous les chaudières d'évaporation.

L'acide borique cristallisé et encore humide est placé d'abord dans des paniers d'osier où il s'égoutte, et porté ensuite dans des séchoirs de briques, chauffés encore par la vapeur des soffioni.

La quantité d'acide borique que produisent chaque année les dix fabriques de Toscane, s'élève à 960 000 kilogrammes environ.

L'acide borique de Toscane n'est pas pur. Nous donnerons ici les résultats de plusieurs analyses d'acide borique brut :

Acide borique pur et cristallisé	74	à	84
Sulfates de magnésie, d'ammoniaque, de chaux. Chlorure de fer, alun	14	à	8
Argile, sable, soufre	2,5	à	1,25
Eau hygroscopique dégagée à 35°	7	à	5,75
Matière organique azotée. Chlorhydrate d'ammoniaque. Acide chlorhydrique. Acide sulfhydrique.	2,5	à	1,00
	100	à	100

(M. Payen.)

L'acide borique de Toscane contient donc de 16 à 26 pour 100 de substances étrangères.

On peut purifier cet acide par calcination et cristallisation, ou en le combinant avec une base et en décomposant par un acide le borate ainsi formé.

On extrait encore l'acide borique du borate de soude. Ce sel est décomposé par un léger excès d'acide sulfurique, et l'acide borique est ensuite purifié par cristallisation. L'acide borique retiré du borate de soude par l'acide sulfurique retient ordinairement une petite quantité de ce dernier acide ; pour le purifier, on le lave à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne forment plus de précipité dans un sel de baryte mêlé à de l'acide azotique faible. L'acide borique pur cristallise en très petites paillettes ; mais il se présente sous forme de lamelles assez larges quand il contient de l'acide sulfurique.

On peut aussi traiter une dissolution bouillante de 4 parties de borate

de soude dans 10 parties d'eau par 2 parties 1/2 d'acide chlorhydrique concentré ; l'acide borique se dépose, par le refroidissement, sous forme de paillettes qu'on lave à l'eau froide et qu'on redissout dans l'eau bouillante ; les cristaux que donne cette dissolution peuvent contenir encore une faible quantité d'acide chlorhydrique qu'on leur enlève par une dessiccation à une température un peu inférieure au rouge.

Usages.

L'acide borique est employé en médecine sous le nom de *sel sédatif de Homberg* ; il sert à préparer le borax (borate de soude). Il entre dans la composition de certains verres, du stras et dans l'émail des poteries communes.

COMBINAISON DU BORE AVEC L'AZOTE.

AZOTURE DE BORE. BAz.

L'azoture de bore a été obtenu pour la première fois par M. Balmain.

Propriétés.

Ce composé se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe, insipide, inodore, douce au toucher, insoluble dans l'eau, infusible et fixe. Chauffé à la pointe de la flamme du chalumeau, l'azoture de bore brûle avec une flamme brillante, d'un blanc verdâtre. Il réduit très facilement l'oxyde de cuivre et l'oxyde de plomb, en dégageant du deutoxyde d'azote ou des vapeurs rutilantes. Chauffé dans un courant de vapeur d'eau, il donne de l'ammoniaque et de l'acide borique.

Les acides ou les alcalis en dissolutions concentrées sont sans action sur l'azoture de bore. Cependant l'acide sulfurique concentré finit par le transformer en ammoniaque et en acide borique, à l'aide de la chaleur. L'acide fluorhydrique fumant forme dans ce cas du fluoborate d'ammoniaque.

L'azoture de bore n'est pas altéré lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant de chlore. Quand on le fond avec de la potasse monohydratée, il dégage beaucoup d'ammoniaque. Avec le carbonate de potasse anhydre, il donne du borate et du cyanate de potasse :



$$BAz + 2(KO,CO^2) = BO^3,KO + C^2AzO,KO.$$

L'azoture de bore ne décompose pas l'acide carbonique à la température la plus élevée.

Analyse.

On dose le bore à l'état de borate de plomb en calcinant un poids

connu d'azoture de bore avec un excès d'azotate de plomb. L'azote est transformé en ammoniaque au moyen de la chaux sodée comme pour une analyse organique.

On trouve ainsi que 100 parties d'azoture de bore contiennent :

Bore.	42,617
Azote	51,124

Ce résultat est représenté assez exactement par la formule BAz :

B	136,15	43,757
Az.	175,00	56,243
BAz	311,15	100,000

La perte que donne l'expérience doit être attribuée à la présence d'une certaine quantité d'acide borique dont il est très difficile de débarrasser complétement l'azoture de bore. (M. Wœhler.)

Préparation.

On calcine au rouge vif, dans un creuset de porcelaine ou de platine, un mélange de 2 parties de sel ammoniac desséché et de 1 partie de borax pur et anhydre. Il ne faut pas employer un creuset de terre, car le produit serait coloré par du chlorure de fer. Quand on opère sur de petites quantités, on peut se servir d'un vase de verre. Le résidu de la calcination est une masse blanche et poreuse, qu'on pulvérise et qu'on lave avec de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est formé. Les derniers lavages se font avec de l'eau bouillante aiguisée d'acide chlorhydrique. (M. Wœhler.)

On peut remplacer dans cette préparation le borax par l'acide borique. L'azotate d'ammoniaque et l'acide borique calcinés ensemble n'exercent aucune action l'un sur l'autre.

On peut aussi obtenir l'azoture de bore en calcinant un mélange de borax et de cyanoferrure de potassium.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE CHLORE.

CHLORURE DE BORE. BCl^3.

B.	136,15	9,29	. . . . . .	»
Cl^3	1329,60	90,71	. . . . . .	6 vol.
	1465,75	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps est gazeux ; sa densité est 4,035 ; il fume à l'air ; l'eau le décompose : $BCl^3 + 3HO = BO^3 + 3HCl$.

Il forme avec le gaz ammoniac un composé blanc, volatil, qui contient 1 volume de chlorure de bore et 1 volume 1/2 de gaz ammoniac.

Préparation.

On l'obtient par deux procédés :

1° En soumettant le bore à l'action directe du chlore : la combinaison se fait avec incandescence.

2° En faisant passer un courant de chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique : il se forme alors de l'oxyde de carbone et du chlorure de bore. On remarquera que dans ce cas on fait intervenir deux affinités pour décomposer l'acide borique, celle du chlore pour le bore, et celle du carbone pour l'oxygène ; le chlore seul ne décomposerait pas l'acide borique.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE BROME.

BROMURE DE BORE. BBr^3.

Cette combinaison se prépare en faisant passer du brôme en vapeur sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge. On obtient ainsi un mélange d'oxyde de carbone et d'un corps gazeux, d'une odeur piquante, d'une réaction très acide. Il est rapidement absorbé par l'eau ; en évaporant cette dissolution, il se dégage de l'acide bromhydrique et l'on obtient un résidu d'acide borique. Le bromure de bore est décomposé immédiatement par le chlore, qui met le brôme en liberté. Il forme avec l'ammoniaque un composé blanc volatil. (M. Poggiale.)

COMBINAISON DU BORE AVEC LE FLUOR.

FLUORURE DE BORE. BFl^3.

B.	136,15	16,18
Fl^3	705,29	83,82
	841,44	100,00

Le fluorure de bore a été découvert, en 1810, par Gay-Lussac et M. Thenard : ce composé est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante, n'exerçant aucune action sur le verre ; sa densité est 2,3124 (M. Dumas). Il rougit fortement le tournesol.

On considère le fluorure de bore comme le gaz le plus avide d'humidité que l'on connaisse ; en effet, l'eau en dissout 700 fois son volume, et une éprouvette remplie de fluorure de bore se brise lorsqu'on la porte

sur la cuve à eau, par suite de l'ascension instantanée de la colonne liquide.

Le fluorure de bore répand, au contact de l'air, des fumées blanches très épaisses. Un gaz contenant des traces d'humidité produit avec le fluorure de bore des fumées blanches très visibles ; aussi l'emploie-t-on souvent pour reconnaître si un gaz est complétement desséché.

L'affinité de ce corps pour l'eau est telle qu'il peut déterminer la formation de l'eau aux dépens des éléments d'un corps organique ; un papier se charbonne immédiatement lorsqu'on l'introduit dans une éprouvette qui est remplie de fluorure de bore ; cette réaction est caractéristique.

Le fluorure de bore absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire en formant un composé solide, blanc et pulvérulent.

La plupart des métaux ne décomposent pas le fluorure de bore même à une température rouge ; cependant le potassium, chauffé dans ce gaz, donne naissance à du fluorure de potassium et à du bore.

Les oxydes métalliques absorbent le fluorure de bore à la température rouge, en formant des fluorures et des borates.

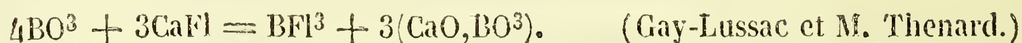
L'acide sulfurique peut dissoudre 50 fois son volume de fluorure de bore. L'alcool l'absorbe en produisant de l'éther.

Quand on fait arriver du fluorure de bore dans de l'acide azotique monohydraté, il se dégage un mélange d'oxygène et de vapeurs rutilantes, et il reste un liquide sirupeux qui est décomposé par l'eau avec dégagement de vapeurs rutilantes et dépôt d'acide borique. (M. Kuhlmann.)

Préparation.

On obtient le fluorure de bore :

1° En calcinant au rouge vif un mélange de 1 partie d'acide borique fondu et de 2 parties de fluorure de calcium dans une cornue de porcelaine ou un canon de fusil. Il se forme du fluorure de bore et du borate de chaux :



$$4BO^3 + 3CaFl = BFl^3 + 3(CaO,BO^3). \qquad \text{(Gay-Lussac et M. Thenard.)}$$

2° En chauffant dans un petit ballon de verre un mélange d'acide borique, de fluorure de calcium et d'acide sulfurique monohydraté en grand excès :



$$BO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + BFl^3.$$

C'est ce procédé qui est toujours employé dans les laboratoires.

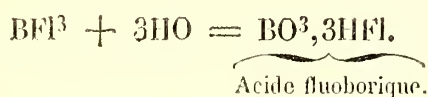
Pour préparer le fluorure de bore, on doit mêler 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de fluorure de calcium, et 12 parties d'acide sulfurique monohydraté. Si l'on n'employait pas cet acide en grand excès, l'eau qui se forme dans cette réaction décomposerait le fluorure de bore.

ACIDE FLUOBORIQUE. $BO^3,3HFl$.

L'action de l'eau sur le fluorure de bore peut donner naissance à deux corps qui ont reçu les noms d'*acide fluoborique* et d'*acide hydrofluoborique*.

L'acide fluoborique a été découvert par Gay-Lussac et M. Thenard, en faisant arriver du fluorure de bore dans de l'eau jusqu'à saturation complète ; le fluorure de bore réagit sur les deux éléments de l'eau pour former un acide double, résultant de la combinaison de l'acide borique avec l'acide fluorhydrique :

$$BFl^3 + 3HO = \underbrace{BO^3,3HFl.}_{\text{Acide fluoborique.}}$$



L'acide fluoborique peut se produire directement en dissolvant de l'acide borique dans l'acide fluorhydrique.

On peut aussi préparer cet acide en faisant fondre un mélange intime de 8 parties 1/2 de borax pulvérisé et de 10 parties de spath fluor, qu'on traite ensuite par 16 parties 2/3 d'acide sulfurique concentré, dans un appareil distillatoire ; le liquide que l'on recueille est de l'acide fluoborique.

Cet acide est sirupeux comme l'acide sulfurique : sa densité est 1,58 ; il est très acide et noircit les corps organiques. Dans cet état de concentration, il renferme 2 équivalents d'eau (Berzelius).

ACIDE HYDROFLUOBORIQUE. HFl,BFl^3.

Si l'on fait passer un courant de fluorure de bore dans de l'eau, de manière à ne pas la saturer, et qu'on refroidisse la liqueur, il se dépose de l'acide borique, et il reste en dissolution un acide que l'on peut considérer comme une combinaison d'acide fluorhydrique et de fluorure de bore non décomposé ; c'est à cette combinaison que l'on a donné le nom d'*acide hydrofluoborique ;* elle paraît avoir pour formule HFl,BFl^3. En se combinant avec les bases, cet acide forme des fluorures doubles dont la formule générale est MFl,BFl^3.

L'acide hydrofluoborique est fortement acide ; il n'attaque pas le verre. Il se décompose par l'évaporation en donnant de l'acide fluorhydrique et de l'acide borique.

COMBINAISON DU BORE AVEC LE SOUFRE.

SULFURE DE BORE. BS^3.

B.	136,15	18,50
S^3.	600,00	81,50
	736,15	100,00

Le sulfure de bore est un corps solide, blanc, qui cristallise en petites houppes soyeuses; son odeur est irritante et rappelle à la fois celles du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène gazeux. Il est décomposé par l'eau, à la température ordinaire, en acide borique et en acide sulfhydrique :



$$BS^3 + 3HO = BO^3 + 3HS.$$

On a vu précédemment que cette réaction peut servir à expliquer la formation des jets de vapeur d'eau chargés d'acide borique qui s'échappent du sol dans certaines localités.

Analyse.

On analyse facilement le sulfure de bore en décomposant par l'eau un poids connu de ce composé ; il se dégage alors de l'acide sulfhydrique dont il est facile d'apprécier la quantité ; l'eau retient l'acide borique que l'on pèse après avoir évaporé la liqueur et calciné le résidu.

Préparation.

Le bore se combine directement avec le soufre quand on le chauffe dans la vapeur de ce corps ; c'est ainsi que le sulfure de bore fut obtenu pour la première fois par Berzelius. Mais on peut le préparer plus facilement en faisant arriver des vapeurs de sulfure de carbone sur un mélange intime d'acide borique et de charbon chauffé au rouge vif dans un tube de porcelaine. Cette dernière méthode a permis d'obtenir le sulfure de bore en quantité suffisante pour en faire l'analyse et pour en étudier toutes les propriétés. (Fremy.)

Dans la réaction du sulfure de carbone sur le mélange d'acide borique et de charbon, le sulfure de bore est entraîné par les vapeurs de sulfure de carbone ; on doit donc faire arriver ces vapeurs dans des flacons qui sont entourés de glace : le sulfure de bore qui se trouve alors en suspension dans le sulfure de carbone est séparé par filtration.

Le sulfure de bore ainsi obtenu produit toujours un dépôt de soufre lorsqu'on le décompose par l'eau, ce qui pourrait faire croire à l'existence d'un sulfure de bore plus sulfuré que celui qui a pour formule BS^3.

SILICIUM.

ÉQUIVALENT : Si = 266,74.

Le silicium a été obtenu pour la première fois, à l'état de pureté, par Berzelius.

Propriétés.

Le silicium ressemble beaucoup au bore par ses propriétés physiques ; c'est un corps pulvérulent, d'un brun plus foncé que le bore, absolument fixe et infusible au feu de forge. M. Despretz l'a fondu en le maintenant dans une atmosphère d'azote entre les deux pôles d'une pile de 600 éléments ; il est encore moins fusible que le bore. Le silicium fondu présente moins de dureté que le bore fondu ; mais il raie fortement le verre.

Le silicium n'est oxydé ni par l'eau froide ni par l'eau bouillante.

Lorsque le silicium est chauffé à une température élevée, il devient plus compacte, plus dense, et un certain nombre de ses propriétés chimiques sont modifiées profondément ; Berzelius considéra le silicium non calciné et le silicium calciné comme constituant deux états *allotropiques* de ce corps.

Le silicium non calciné brûle facilement, et avec beaucoup de vivacité, dans l'air et surtout dans l'oxygène ; mais il ne brûle qu'en partie, la silice qui se forme recouvrant le silicium non attaqué et le préservant de l'oxydation. Si l'on dissout cette silice dans l'acide fluorhydrique, on obtient un résidu de silicium qui n'est pas attaquable par cet acide et qui appartient à la seconde modification. La combustion du silicium non calciné, mais desséché dans le vide à une température voisine du rouge, donne toujours une petite quantité d'eau ; ce qui conduit à penser que le silicium préparé à la manière ordinaire contient de l'hydrogène. Ce silicium n'est point attaqué par les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, ni par l'eau régale, même à la température de l'ébullition. Mais l'acide fluorhydrique froid, et une dissolution chaude de potasse caustique le dissolvent en dégageant de l'hydrogène.

Le silicium calciné au rouge blanc dans un creuset de platine, et lavé à l'acide fluorhydrique qui enlève la petite quantité de silice qui a pu se former, acquiert une densité supérieure à celle de l'acide sulfurique concentré ; il ne s'enflamme plus dans l'air ou dans l'oxygène ; il est inaltérable à la flamme du chalumeau. L'acide fluorhydrique et la potasse caustique en dissolution ne l'attaquent point, même par l'ébullition. Un mélange d'acide azotique et d'acide fluorhydrique le dissout avec facilité, en dégageant du deutoxyde d'azote.

Le silicium s'oxyde rapidement quand on le chauffe avec les carbo-

nates alcalins ; l'acide carbonique est décomposé, il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme des silicates. Lorsque le silicium est en excès par rapport à la quantité de carbonate alcalin employée, l'oxyde de carbone lui-même est réduit et il se dépose du charbon.

Au rouge naissant le silicium est sans action sur l'azotate de potasse; mais si l'on ajoute au mélange un peu de carbonate de potasse, le silicium s'oxyde avec une sorte d'explosion. La même chose arrive si l'on porte la température jusqu'au rouge blanc, sans ajouter de carbonate alcalin.

Le silicium est oxydé par les alcalis hydratés en fusion. Il ne décompose pas l'acide borique ni le borax, à la température de la fusion de ces corps.

Le silicium s'enflamme quand on le chauffe dans un courant de chlore en donnant du chlorure de silicium. Ce corps étant très volatil, le silicium pur doit brûler sans résidu dans un courant de chlore bien exempt d'air atmosphérique.

Plusieurs métaux, et surtout le platine, qui se combinent facilement avec le silicium à l'état naissant, ne sont point altérés quand on les chauffe au contact de ce corps à la température la plus élevée.

Préparation.

Davy essaya d'isoler le silicium en faisant passer du potassium en vapeurs sur de la silice chauffée au rouge; la silice est décomposée par le potassium, mais le silicium obtenu est combiné avec du potassium, et l'on ne peut le séparer de la silice non attaquée. En traitant par l'eau le produit de la réaction, on voit se précipiter à un certain moment une poudre brunâtre qui se redissout immédiatement en dégageant de l'hydrogène.

Berzelius prépara le silicium pur au moyen de différentes méthodes :

1° En chauffant du potassium dans un courant de fluorure de silicium on obtient un mélange de silicium et d'un fluorure double de silicium et de potassium, sel très peu soluble, qu'on peut cependant enlever complétement par des lavages prolongés. La poudre brune qui reste sur le filtre est du silicium pur.

2° En décomposant par le potassium le fluorure double de silicium et de potassium (hydrofluosilicate de potasse) qu'on obtient en saturant de l'acide hydrofluosilicique avec de la potasse, lavant bien le précipité et le desséchant fortement, mais non jusqu'au rouge. On mêle ce fluorure double avec huit à neuf dixièmes de son poids de potassium, et l'on chauffe le mélange dans un tube de verre, ou mieux de fer, en se servant d'une lampe à alcool. La réaction se détermine tout à coup avec incandescence ; on traite la masse par l'eau froide ; il se dégage beaucoup d'hydrogène provenant de la décomposition du siliciure de potassium

qui s'est formé, et le silicium se précipite. La liqueur est fortement alcaline, aussi doit-on faire d'abord les lavages à l'eau froide ; le silicium serait oxydé par une eau alcaline chaude. Mais quand la potasse est enlevée en grande partie, on lave à l'eau bouillante pour enlever le fluorure double qui a pu échapper à la décomposition ; ce sel ayant une réaction acide, les dernières eaux de lavages rougissent le papier de tournesol.

3° On obtient facilement du silicium en décomposant le chlorure de silicium en vapeur par le potassium. On introduit dans une boule soufflée sur un tube de verre peu fusible du potassium qu'on recouvre d'une petite quantité de chlorure de silicium ; on chauffe légèrement ; les vapeurs de chlorure de silicium chassent l'air contenu dans l'appareil ; on porte alors à l'ébullition du chlorure de silicium que contient une petite cornue qui communique avec une des extrémités du tube, et l'on chauffe en même temps le potassium avec une lampe à alcool. Le métal devient incandescent ; lorsque la réaction est terminée, on fait passer un courant d'air sec dans l'appareil, en chauffant légèrement la boule, afin d'enlever le chlorure de silicium non décomposé. On traite ensuite le produit de la réaction par l'eau qui dissout le chlorure de potassium et laisse le silicium.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC L'OXYGÈNE.

ACIDE SILICIQUE OU SILICE. SiO^3.

Si.	266,74	47,07
O^3	300,00	52,93
	566,74	100,00

La silice a été représentée par quelques chimistes par les formules SiO et SiO^2.

La formule SiO^3 que nous adoptons, d'après l'autorité de Berzelius, a l'avantage d'établir de l'analogie entre l'alun et le feldspath orthose.

La silice se présente sous différents états qu'il nous paraît utile de définir ici avec netteté :

1° En chauffant au rouge tous les hydrates de silice, on obtient de la silice anhydre artificielle qui est caractérisée par son insolubilité dans les acides et sa solubilité dans les dissolutions alcalines.

2° Lorsqu'on décompose le silicate de potasse par un acide, on produit de la silice hydratée qui est très soluble dans les dissolutions alcalines et dans les acides ; la composition de cet hydrate n'est pas connue, parce que ce corps perd une partie de son eau lorsqu'on le dessèche, même dans le vide, et devient alors insoluble dans les acides.

3° L'hydrate précédent, desséché à une température modérée, donne naissance à un nouvel hydrate ayant pour formule SiO^3,HO, qui est ca-

ractérisé par sa solubilité dans les dissolutions alcalines et son insolubilité dans les acides : cet hydrate se produit du reste par différentes méthodes que nous indiquerons plus loin.

4° On trouve dans la nature différentes combinaisons de silice et d'eau, qui contiennent toutes moins de 1 équivalent d'eau, et qui sont désignées sous les noms d'*opale*, de *résinite*, d'*hydrophane*, etc. Ces composés sont caractérisés par leur insolubilité dans les acides et leur solubilité dans les dissolutions alcalines bouillantes et très concentrées.

5° On donne le nom de *quartz* à toutes les variétés naturelles de silice anhydre qui sont insolubles dans les acides et dans les dissolutions alcalines bouillantes et concentrées. Ce groupe comprend le cristal de roche, les agates, le silex, le grès, etc.

On verra dans la suite de cet article que les chimistes ont pu produire artificiellement les opales et le quartz.

Nous étudierons maintenant ces différentes variétés de silice.

SILICE ANHYDRE.

La silice anhydre est solide, blanche, insipide, inodore, infusible au feu de forge ; mais elle peut être fondue au chalumeau à gaz hydrogène et oxygène sous forme de globules incolores qui conservent leur transparence après le refroidissement. Si l'on jette dans l'eau froide un de ces globules, il éprouve une sorte de *trempe*, acquiert beaucoup de dureté et de ténacité, au point qu'en le frappant violemment avec un marteau d'acier sur une enclume d'acier, il laisse souvent une empreinte sur le métal sans se briser. La silice fondue, de même que l'acide borique, forme une matière visqueuse qu'on peut étirer en fils très déliés et très élastiques. Ces fils prennent beaucoup plus de souplesse lorsqu'on les plonge dans l'eau après les avoir chauffés au rouge blanc ; il paraît que le contact de l'eau est nécessaire pour produire cet effet, car si les fils sont placés dans un tube de platine fermé à un bout, ils se réduisent en fragments, quand on plonge dans l'eau le tube incandescent. (M. Gaudin.)

La silice n'est pas sensiblement volatile quand on la porte aux températures les plus élevées de nos fourneaux ; mais alors elle peut être entraînée en quantité assez considérable par un courant de vapeur d'eau.

La silice anhydre, après avoir été chauffée au rouge, est complétement insoluble dans l'eau et dans les acides ; l'acide fluorhydrique seul l'attaque et la transforme en eau et en fluorure de silicium. Cette dernière propriété est l'une des plus caractéristiques de la silice et des silicates.

L'hydrogène, le charbon, le phosphore, le chlore, les métaux sont sans action sur la silice. Toutefois, en soumettant la silice à la double influence du charbon et du chlore, on la décompose ; il se forme de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium.

Certains métaux, et particulièrement le fer et le platine, réduisent la

silice en présence du charbon, et forment de l'oxyde de carbone et un siliciure métallique. Ainsi lorsqu'on fond dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de fer et de silice, on obtient un culot de fonte dans lequel la proportion du silicium peut s'élever jusqu'à 5 à 6 centièmes du poids du fer.

L'acide silicique est un acide très faible; mais, en raison de sa fixité, il peut chasser de leurs combinaisons les acides même les plus énergiques; c'est ainsi qu'il décompose les sulfates à une température élevée.

Lorsqu'on projette de la silice en poudre dans du carbonate de soude maintenu en fusion, il se produit une vive effervescence; il se forme du silicate de soude et l'acide carbonique se dégage.

La potasse, la soude, la baryte, réagissent à chaud sur la silice libre ou combinée. Les deux premières bases forment avec la silice des silicates solubles attaquables par les acides; on se sert de cette propriété pour rendre solubles dans les acides un grand nombre de substances minérales. Ainsi, un silicate d'alumine, de glucine, de chaux et de fer, inattaquable par les acides, étant fondu au creuset d'argent avec 2 ou 3 fois son poids de potasse caustique, ou bien calciné au feu de forge dans un creuset de platine avec du carbonate de soude ou de baryte, devient soluble dans l'acide chlorhydrique.

La silice anhydre, qui se rencontre dans la nature sous diverses formes, et qui constitue le quartz, est insoluble dans une dissolution concentrée de potasse caustique, même avec l'aide de la chaleur. Mais la silice anhydre qu'on obtient en chauffant, même au rouge, les hydrates de silice artificiels, dont nous parlerons plus loin, est toujours soluble dans la potasse. Ces deux variétés de silice anhydre paraissent donc constituer deux modifications particulières de l'acide silicique. Lorsqu'on calcine au feu de forge la silice anhydre obtenue artificiellement, et qui est soluble dans la potasse, on lui fait perdre sa solubilité dans les dissolutions alcalines et on la transforme en quartz. (Fremy.)

La silice présente *au chalumeau* des caractères dont on se sert souvent pour la distinguer des autres substances. Elle ne se dissout qu'en proportions extrêmement faibles dans un globule incandescent de sel de phosphore (phosphate double de soude et d'ammoniaque). Pendant l'insufflation, elle nage dans le globule liquide et transparent et y forme une masse opaque qu'on distingue facilement. Lorsqu'on chauffe avec le sel de phosphore de la silice mêlée ou unie à des bases, celles-ci se dissolvent, tandis que la silice reste isolée dans le globule.

Chauffée sur un charbon avec une petite quantité de soude, la silice forme un verre incolore qui reste limpide après le refroidissement. Cette dissolution est accompagnée d'une effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. La silice se dissout aussi dans le borax, mais beaucoup plus dificilement que dans la soude.

Analyse.

Berzelius a déterminé directement la composition de la silice en brûlant le silicium dans l'oxygène. Il a trouvé que la silice contient 51,9 d'oxygène, et 48,1 de silicium, ou 100 d'oxygène et 92,44 de silicium.

Si l'on considère la silice comme formée d'équivalents égaux de silicium et d'oxygène, l'équivalent du silicium est 92,44.

Mais la plupart des chimistes regardent la silice comme formée de 1 équivalent de silicium et de 3 équivalents d'oxygène, et lui donnent la formule SiO^3. L'équivalent du silicium se déduit alors de la proportion suivante :

$$51,9 : 48,1 :: 300 : x$$
$$x = 277,50.$$

L'analyse du chlorure de silicium peut également servir à déterminer l'équivalent du silicium et à établir d'une manière indirecte la composition de la silice.

1000 parties d'argent dissoutes dans l'acide azotique sont précipitées à l'état de chlorure par 393,448 parties de chlorure de silicium.

Ce chlorure correspondant à l'acide SiO^3 a pour formule $SiCl^3$.

En prenant pour les équivalents du chlore et de l'argent les nombres 443,20 et 1349,01, on peut déduire l'équivalent du chlorure de silicium de la proportion suivante :

$$1000 : 394,448 :: 3Ag \text{ ou } 4047,03 : x$$
$$x = 1596,342.$$

En retranchant de ce nombre 3 équivalents de chlore, soit 1329,60, le reste 266,742 représente 1 équivalent de silicium, en supposant que l'on donne au chlorure de silicium la formule $SiCl^3$, et, par conséquent, la formule SiO^3 à la silice.

Cet équivalent peut servir à calculer la composition centésimale de la silice ; en effet ce nombre représentant la quantité de silicium qui s'unit à 300 d'oxygène pour former la silice, on peut poser la proportion suivante :

$$266,742 + 300 \text{ ou } 566,742 : 300 :: 100 : x$$
$$x = 52,93.$$

La silice est donc formée de

52,93	oxygène
47,07	silicium
100,00	silice.

La détermination de l'équivalent du silicium par la combustion directe

de ce corps dans l'oxygène ne pouvant être faite qu'approximativement, on conçoit que la composition de la silice déduite de cette expérience par Berzelius diffère notablement de celle qui a été calculée en partant de l'action du chlorure de silicium sur l'azotate d'argent.

Nous remplaçons donc le nombre 277,778, qu'on trouve dans les tables de Berzelius, par le nombre 266,742 déduit de l'analyse du chlorure de silicium. (Pelouze.)

Quelques chimistes ont donné à la silice la formule SiO^2 et d'autres la formule SiO.

Préparation.

On prépare la silice anhydre en soumettant ses hydrates à la calcination.

SILICE HYDRATÉE.

On connaît plusieurs combinaisons de silice et d'eau, qu'on obtient par les procédés suivants :

1° On calcine dans un creuset de terre, ou mieux de platine, une matière siliceuse, du quartz, du feldspath, du sable, avec 4 parties de carbonate de potasse. Lorsque la masse est refroidie, on la traite par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout complétement le silicate alcalin ; en effet la silice hydratée qui sort d'une combinaison avec un alcali est entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique. On filtre la liqueur et on l'évapore à sec ; par cette évaporation, la silice, perdant probablement une partie de son eau, devient complétement insoluble ; on peut alors la reprendre par l'eau pour la purifier, et la laver avec de l'acide chlorhydrique concentré pour lui enlever les oxydes métalliques qu'elle peut retenir.

La silice que l'on obtient en précipitant à la température ordinaire un silicate alcalin par un acide est un hydrate à proportions définies. Après avoir été desséché dans le vide ou dans l'air sec, cet hydrate contient encore 16,5 pour 100 d'eau, ce qui correspond à la formule SiO^3,HO. (M. Doveri.)

Cette silice monohydratée n'est plus sensiblement soluble dans les acides ; elle devient transparente lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide azotique et paraît alors se dissoudre ; mais si l'on abandonne la liqueur au repos, on voit bientôt la silice se déposer, et la liqueur acide n'en contient pas une quantité appréciable. Il est donc probable qu'un silicate alcalin, traité par un acide, donne d'abord un hydrate soluble dans les acides contenant plus de 1 équivalent d'eau, et que cet hydrate, par une évaporation dans le vide, se transforme en un nouvel hydrate SiO^3,HO qui est insoluble dans les acides.

La silice monohydratée, desséchée à une température de 100 à 120°, perd la moitié de son eau et se transforme en un hydrate $(SiO^3)^2,HO$. (M. Doveri.)

2° On prépare de la silice hydratée parfaitement pure en décomposant par l'eau le fluorure de silicium. Il se forme dans ce cas de la silice gélatineuse et de l'acide hydrofluosilicique : $3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + (HFl)^3, 2SiFl^3$. Cette réaction sera décrite en traitant du fluorure de silicium. On obtient également de la silice monohydratée en décomposant par l'eau le sulfure de silicium.

La silice préparée par l'une de ces deux méthodes et desséchée dans le vide, a la même composition que celle que l'on obtient en décomposant un silicate par un acide ; sa formule est SiO^3,HO.

3° On peut obtenir de la silice hydratée en masses dures et transparentes comme le cristal de roche, en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide. Cet hydrate contient 78,2 de silice anhydre, et 21,8 d'eau, ce qui correspond à la formule $(SiO^3)^2,3HO$. Sa densité est 1,77. (Ebelmen.)

5° On peut produire artificiellement un hydrate de silice particulier, qui présente toutes les propriétés d'un hydrate de silice naturel que l'on nomme *hydrophane :* ce corps est opaque dans son état ordinaire, devient transparent quand on le plonge dans l'eau, et reprend ensuite son opacité quand on le retire de ce liquide et qu'on l'expose à l'air.

On prépare l'hydrophane artificielle en abandonnant à l'air humide l'éther silicique préalablement mêlé à une petite quantité de chlorure de silicium. (Ebelmen.)

État naturel.

La silice est un des corps les plus répandus dans la nature.

Elle fait partie de toutes les roches primitives, des argiles, des terrains des diverses formations, de la gangue d'un grand nombre de minéraux et de presque toutes les pierres précieuses. On la rencontre en petite quantité dans la cendre de la plupart des végétaux.

Certaines eaux contiennent de la silice en dissolution.

La silice remplace souvent les corps organiques ou les substances calcaires et produit alors des phénomènes de *silicification*. Les coquilles sont souvent silicifiées par la silice cristallisée qui est alors sous la modification qui constitue le quartz. On trouve dans les éponges des filaments qui sont formés par de la silice pure ayant les propriétés chimiques du quartz.

La silice existe dans la nature à l'état hydraté et le plus souvent à l'état anhydre.

On rencontre dans certains terrains, et notamment dans les terrains tertiaires supérieurs du département du Puy-de-Dôme, des masses de silice hydratée, complétement soluble dans les acides et dans les alcalis. Quelquefois cette silice est presque pure ; le plus souvent elle est mêlée de différents sables, de carbonate de chaux, etc. L'étude microscopique de la silice de Ceyssat a fait reconnaître qu'elle se compose des mêmes

espèces d'infusoires dont la présence a été constatée dans le tripoli. (M. Dufrénoy.)

On trouve aux environs d'Alger un hydrate de silice pulvérulent, très léger, dont la composition peut être représentée par $(SiO^3)^6,HO$. (M. Salvétat.)

Nous examinerons maintenant les propriétés des principales espèces de silice anhydre ou hydratée que l'on trouve dans la nature.

Résinite.

On désigne sous le nom de *résinite* plusieurs variétés de silice qui présentent une cassure conchoïde analogue à celle de la résine. Les minéraux qui possèdent les caractères de la résinite renferment constamment de l'eau dont la proportion peut quelquefois dépasser 10 pour 100; ils ne sont pas solubles dans les acides. La résinite se rencontre en petits filons ou en amas dans les terrains volcaniques ou dans les terrains de porphyres; on attribue sa formation à des dépôts de silice gélatineuse.

La *résinite proprement dite* est brune ou verdâtre.

L'*opale*, qui doit être considérée comme de la silice hydratée, est quelquefois presque transparente et présente des couleurs variables; les opales du Mexique sont d'un rouge hyacinthe; celles de la Hongrie possèdent des reflets irisés. Les opales irisées ont souvent beaucoup de valeur; mais les opales communes, qui sont blanches et d'apparence laiteuse, sont peu estimées.

L'opale perd son eau à une température qui n'est pas très élevée; si on la soumet ensuite à l'action d'une forte chaleur, elle prend un grand accroissement de densité. L'opale contient une très petite quantité d'une matière organique particulière, qui prend une teinte noire par l'action de l'acide sulfurique. (M. Damour.)

Nous donnerons ici quelques détails sur les propriétés des opales et sur la quantité d'eau qu'elles contiennent :

Résinite de Hongrie.	8	pour 100 d'eau.
Opale commune de Hongrie.	5	—
Opale de feu du Mexique	7,75	—
(KLAPROTH.)		
Hyalite de Hongrie	8,68	—
(BEUDANT.)		
Opale noble du Mexique	8	—
Opale de l'Amérique méridionale	7,7	—
Opale de l'île de Canarie.	13,8	—
Opale de Musinet, près Turin.	10,6	—
Opale de Hongrie.	10,4	—
Opale de Bohême	6,6	—
Résinite de la Guadeloupe.	7,6	—
(FREMY.)		

Il résulte d'un travail récent de M. Damour sur les hydrates de silice naturels, que le règne minéral présente à l'état libre quatre hydrates de silice qui peuvent être représentés par les formules suivantes :

Opale du Mexique. . . . . Geyserite (incrustations siliceuses des geysers). . .	$HO,2SiO^3$.
Opale de Hongrie	$HO,3SiO^3$.
Résinite du Mexique.	$HO,4SiO^3$.
Hyalite.	$HO,6SiO^3$.

Il est facile de reconnaître que ces corps contiennent de l'eau sous deux états différents, c'est-à-dire de l'eau combinée chimiquement avec la silice et de l'eau interposée mécaniquement entre leurs pores. Lorsqu'en effet on expose une opale à une douce chaleur ou même à l'action du vide, elle perd une certaine quantité d'eau qu'elle reprend ensuite quand on la conserve pendant quelque temps à l'air humide ; mais après une dessiccation de plusieurs heures à la température de 140°, elle est encore très hydratée et ne devient anhydre que lorsqu'on la chauffe au rouge. Il est évident que la quantité d'eau qui ne se dégage pas à 140° est combinée avec la silice et constitue un véritable hydrate. Les opales et les résinites se dissolvent complétement dans les dissolutions alcalines concentrées, mais avec une extrême lenteur : la silice ne se trouve donc pas dans ces corps sous la modification qui constitue le quartz.

L'*hydrophane* est une variété de résinite blanche ou d'un jaune rougeâtre qui est opaque et qui devient transparente dans l'eau.

L'*hyalite* qui ne contient que 3 pour 100 d'eau se rencontre en petites concrétions globuliformes et transparentes, analogues aux concrétions de gomme qui se forment sur certains arbres. Lorsque ces concrétions sont opaques, on leur donne le nom de *fiorite*.

L'hyalite devrait être considérée comme du quartz amorphe et transparent, et non comme de la résinite, car ce corps présente les propriétés chimiques du quartz et ne se dissout pas dans les dissolutions alcalines : cependant les hyalites semblables aux hydrates de silice ne possèdent ni double réfraction, ni pouvoir rotatoire.

Certains *bois fossiles* sont formés tantôt de résinite, tantôt de quartz, qui remplacent molécule à molécule le tissu ligneux, de sorte que la structure intérieure du végétal est exactement reproduite dans les pétrifications de cette espèce. D'autres bois fossiles, formés de carbonate de chaux, ne présentent au contraire que la forme extérieure des végétaux primitifs.

Quartz incolore cristallisé.

On comprend d'ordinaire sous le nom de *quartz* toutes les variétés de silice anhydre qui ne sont pas solubles dans les dissolutions de potasse

concentrées et bouillantes : c'est une des substances les plus abondantes du règne minéral. Le quartz incolore et cristallisé prend le nom de *cristal de roche*, *quartz hyalin*, à cause de sa limpidité et de sa transparence.

La forme habituelle du cristal de roche est un prisme à six pans, terminé par des pyramides à six faces. Les cristaux de quartz présentent une multitude d'altérations de la forme primitive.

La densité du quartz hyalin est 2,65. Il devient électrique par le frottement. Il jouit de la réfraction double. Sa dureté est considérable ; il entame le verre et même l'acier. Il fait feu au briquet.

Le quartz est entièrement insoluble dans les acides ; il est attaqué sous l'influence de la chaleur par les hydrates de potasse et de soude en fusion . l'opération doit se faire dans un creuset d'argent ; il se produit ainsi un silicate alcalin soluble, qui, par l'action des acides, même par celle de l'acide carbonique, laisse déposer de la silice hydratée.

Certains cristaux de quartz contiennent des gouttes d'un liquide qui présente de l'analogie avec les huiles de naphte ou de pétrole (M. Brewster) ; dans ce cas, le quartz prend le nom de *quartz aéro-hydre*, parce que les cavités tubulées qui se trouvent dans les cristaux ne sont remplies qu'en partie par le liquide, et présentent des bulles de gaz qui se déplacent lorsqu'on incline les cristaux.

On obtient de la silice anhydre et cristallisée identique au quartz hyalin en faisant passer du chlorure de silicium et de la vapeur d'eau dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif. Il se forme ainsi de la silice et de l'acide chlorhydrique :



$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$ (M. Daubrée.)

On peut aussi préparer de la silice anhydre sous forme de sable cristallin, en chauffant à 200 ou 300°, dans un tube fermé aux deux bouts, une dissolution de silice dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide carbonique. Pour réaliser cette dernière condition, on fait un mélange de bicarbonate de soude, d'un silicate alcalin et d'un excès de sulfure d'arsenic ; ces trois corps réagissent sous l'influence de l'eau à 200°, il se forme un sulfarséniate de sodium, et les acides carbonique et silicique deviennent libres. (M. de Sénarmont.)

Gisement du quartz hyalin. — Ce corps se trouve dans presque tous les terrains à l'état de géodes ; il en existe même dans les terrains calcaires, et celui que l'on trouve dans le marbre de Carrare est remarquable par la netteté de ses formes. Mais le quartz hyalin est surtout abondant dans les filons qui traversent les terrains anciens. Les montagnes de la Tarentaise, les Alpes dauphinoises et les montagnes de Madagascar sont renommées par la beauté des cristaux de quartz que l'on en retire. Le quartz hyalin existe en très grande abondance dans les roches cristallines telles que le granit, les porphyres, etc. (M. Dufrénoy.)

Quartz coloré.

Le quartz se rencontre dans la nature avec des colorations variables.

Coloré en jaune clair par le peroxyde de fer, il prend le nom de *fausse topaze.*

L'oxyde de manganèse colore souvent le quartz en violet, et forme l'*améthyste*.

La *topaze enfumée* est une variété de silice dont on attribue la coloration à des traces de matières organiques.

On donne le nom d'*aventurine naturelle* à des cristaux de silice qui sont pénétrés de mica jaune à reflets dorés. L'aventurine naturelle est fort rare ; l'aventurine du commerce est un verre qui contient dans sa masse de petits cristaux octaédriques de cuivre métallique. (Voy. *Verre*.)

Les cristaux de quartz sont souvent pénétrés de cristaux d'une autre nature ; on y trouve quelquefois des aiguilles de titane, de l'asbeste, de l'oxyde de fer hydraté, etc.

Agates.

Le caractère essentiel du *quartz agate* est la forme concrétionnée ; cette forme est ordinairement marquée par des couches de couleurs généralement variées ou par la disposition de la masse en rognons ou nodules.

La silice qui a fourni l'agate semble s'être moulée par couches concentriques sur les parois d'une cavité ovoïde. Lorsque ces couches forment des bandes distinctes les unes des autres, ce qui est le cas le plus fréquent, les agates sont dites *rubanées*.

Quand les bandes sont peu nombreuses, de couleurs tranchées et nettes, les agates prennent le nom d'*onyx*. Les onyx servent à faire des camées à deux couches distinctes ; les figures sont ordinairement blanches, et se détachent sur un fond noir ou brun.

Les agates dont les couleurs sont mélangées d'une manière irrégulière, sont appelées *mousseuses* ou *jaspées*.

Les agates prennent des noms différents, suivant leur coloration.

Les agates bleuâtres, ou d'un gris de perle très translucide, sont nommées *calcédoines*.

Les *cornalines* sont d'un rouge de sang et comme ondulées.

Les *sardoines* sont d'un rouge-brun foncé, ou d'un rouge orangé.

La *saphirine* est colorée en bleu de ciel.

La *chrysoprase* est colorée en vert pomme.

Les agates contiennent ordinairement une très faible quantité d'eau, qui dépasse rarement 1 ou 2 pour 100, et des traces d'oxydes métalliques.

Les caractères extérieurs de l'agate apprennent que ce corps est d'une formation postérieure aux terrains dans lesquels on le rencontre ; il y forme des filons, des nodules plus ou moinsc onsidérables, et remplace des corps organiques ou même des cristaux d'une autre substance. Le quartz agate rubané se trouve principalement dans le terrain de grès rouge; il y forme ordinairement des nodules dont le centre presque toujours creux contient des cristaux de quartz hyalin, et qui présentent une espèce de canal par lequel la matière siliceuse paraît être arrivée. (M. Dufrénoy.)

La coloration des agates disparaît presque toujours par l'action de la chaleur.

Silex pyromaque, pierre à feu.

La variété de silice dite *pyromaque* est plus connue sous le nom de *pierre à feu;* elle contient :

Silice.	97
Alumine	1
Eau	2
	100

Le silex pyromaque présente une cassure conchoïde ; il est presque toujours recouvert d'une couche blanche composée de silice désagrégée et quelquefois de carbonate de chaux. La silice désagrégée qui recouvre le silex paraît être sous la modification soluble dans la potasse très concentrée : dans ce cas le quartz a éprouvé une modification isomérique très remarquable : il existe même du silex qui est devenu entièrement opaque. Le silex se trouve en masses tuberculeuses irrégulières, quelquefois ramifiées ; il est moins transparent que l'agate. Sa teinte est légèrement brune, et disparaît presque complétement par l'action du feu ; il devient alors très friable, surtout quand on le jette dans l'eau froide pendant qu'il est encore rouge. Le silex ainsi *étonné* et pulvérisé entre dans la composition de la pâte de plusieurs espèces de poterie.

Les rognons de quartz silex sont disséminés dans les terrains calcaires, principalement dans ceux du Jura ou dans la craie.

Quartz terreux.

Les roches employées sous le nom de *tripoli* pour polir différentes matières sont presque exclusivement formées de silice terreuse en grains très fins adhérents entre eux ; ces roches ont en général une texture schisteuse. Des observations microscopiques ont prouvé que le tripoli de Bilding, en Bohême, est formé de débris d'infusoires appartenant à des espèces qui existent encore actuellement dans les eaux douces. Il en est de même de deux immenses dépôts de silice terreuse découverts dans le Hanovre. Certaines espèces d'infusoires paraissent donc s'assimiler de la

silice, tandis que d'autres s'approprient la chaux; on sait en effet que la formation de la craie paraît devoir être attribuée à des infusoires. (M. Ehrenberg.)

Silex meulière.

Cette variété de silice se trouve dans les couches argileuses ou dans les couches calcaires des terrains tertiaires, par exemple dans la formation calcaire du bassin de Paris; elle est ondulée à sa surface, et comme mamelonnée.

Le *silex meulière* est criblé de cavités; il sert à la confection des meules de moulin : le rapport des parties pleines et des parties vides de la pierre, que l'on nomme les *pleins* et les *vides*, détermine la qualité de la pierre meulière. Les pierres destinées à moudre les grains doivent donc présenter un grand nombre de cavités très petites, mais ne doivent pas contenir de coquilles; aussi cette meulière est-elle connue particulièrement sous le nom de *meulières sans coquilles*. On la tire de La Ferté-sous-Jouarre et de Montmirail.

La meulière à grandes cavités contient en abondance des fossiles et a été désignée par Brongniart sous le nom de *meulière coquillière;* elle est employée dans les constructions et constitue une pierre d'excellente qualité, qui adhère très bien au mortier.

Jaspe.

Le jaspe est une variété de silice qui est complétement opaque, même en plaques minces; il contient souvent de l'oxyde de fer; il est ordinairement coloré en rouge, en brun ou en vert : c'est à cette variété qu'il faut rapporter la pierre de touche qui sert pour l'essai des alliages d'or et de cuivre; la pierre de touche est ordinairement colorée en noir par une quantité assez considérable de charbon interposé.

Grès.

Le *grès* est composé de sable quartzeux agglutiné par un ciment calcaire ou siliceux.

Le grès est presque toujours incolore et quelquefois coloré en rouge par le peroxyde de fer.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE CHLORE.

CHLORURE DE SILICIUM. $SiCl^3$.

Si	266,74	16,71
Cl^3	1329,60	83,29
	1596,34	100,00

Le chlorure de silicium est liquide ; il bout vers 50° ; sa densité est 1,52 ; la densité de sa vapeur est 5,939 ; l'eau le décompose et le transforme en acide silicique et en acide chlorhydrique :



$$SiCl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HCl.$$

Le chlorure de silicium absorbe le gaz ammoniac à la température ordinaire et forme avec lui un composé blanc, solide et volatil.

Quand on fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif de l'hydrogène sulfuré saturé de vapeurs de chlorure de silicium, on recueille un liquide fumant, d'une odeur piquante et fétide, qui tient du soufre en suspension, lequel se dépose en cristaux au bout de quelque temps. En soumettant ce liquide à une distillation ménagée, on obtient un produit incolore, limpide, bouillant au-dessus de 100° et d'une densité égale à 1,45 environ. Il se décompose au contact de l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène sulfuré, de la silice et du soufre en petite quantité. Quand on le traite par de l'acide azotique moyennement concentré, le soufre se dépose complétement et il ne se dégage pas d'acide sulfhydrique.

Pour analyser ce composé on en prend un certain poids qu'on décompose par l'eau et qu'on précipite par l'azotate d'argent ; le chlorure d'argent ainsi obtenu fait connaître le poids du chlore. Le soufre est dosé à l'état de sulfate en faisant passer une certaine quantité de liquide en vapeurs sur de la chaux potassée, mêlée de chlorate de potasse et chauffée au rouge ; il ne se dégage pas d'acide sulfureux ; on reprend la masse par l'eau, et l'on précipite par le chlorure de baryum. Quant au silicium, il est dosé à l'état de silice, en traitant un poids connu du liquide par l'acide azotique fumant.

Cette analyse conduit à la formule $SiSCl^2$. Il paraît se former en outre un autre *chlorosulfure de silicium* ayant pour formule SiS^2Cl ; mais ce corps n'a pu être isolé.

Le résidu de la distillation du produit brut est un mélange de soufre et de sulfure de silicium, qu'on sépare en le chauffant au rouge dans un courant d'azote qui entraîne les vapeurs de soufre. (M. I. Pierre.)

Analyse.

La composition du chlorure de silicium se détermine facilement en décomposant par l'eau un poids connu de ce liquide ; le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent. En évaporant à siccité, on obtient un résidu de silice dont le poids fait connaître celui du silicium.

Préparation.

On obtient le chlorure de silicium en soumettant un mélange de silice et de charbon très divisé à l'action du chlore sec.

On doit employer de la silice obtenue par précipitation, qui est lavée et séchée, puis mêlée intimement avec les 3/4 de son poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en former une pâte ductile.

On fait avec cette pâte des boulettes de la grosseur d'une noisette que l'on saupoudre de poussière de charbon, qui les empêche d'adhérer les unes aux autres. Ces boulettes sont calcinées au rouge sombre dans un creuset couvert, jusqu'à cessation de vapeurs inflammables. Une fois refroidies, on les introduit dans une cornue de grès tubulée vernissée intérieurement (pl. XIV, fig. 2). On fait arriver le chlore sec par une tubulure T qui descend jusqu'au fond de la cornue, et qui est assez longue pour que le tube de verre qui amène le chlore ne soit pas fondu par la chaleur du fourneau. On dessèche préalablement les différentes parties de l'appareil. Le premier récipient se trouve dans un bain d'eau refroidie par quelques morceaux de glace. Le second plonge dans un mélange de sel et de glace.

On peut obtenir avec une cornue de 3/4 de litre, remplie de boulettes, 100 à 150 grammes de chlorure de silicium.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE BROME.

BROMURE DE SILICIUM. $SiBr^3$.

Si	266,74	8,89
Br^3	3000,00	91,11
	3266,74	100,00

On prépare le bromure de silicium comme le chlorure, c'est-à-dire en faisant passer de la vapeur de brôme sur un mélange de silice et de charbon. Le brôme agissant plus lentement que le chlore, il convient de placer le mélange dans un tube de porcelaine très long. On purifie le bromure de silicium en l'agitant et le distillant avec du mercure.

Le bromure de silicium est liquide, incolore, plus pesant que l'acide sulfurique ; il répand à l'air d'épaisses fumées blanches. Un froid de — 12° à — 15° le solidifie. Il entre en ébullition vers 150°.

L'eau le décompose en acide bromhydrique et en acide silicique : $SiBr^3 + 3HO = 3HBr + SiO^3$.

Il est décomposé par le potassium avec explosion et à une température peu élevée.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE FLUOR.

FLUORURE DE SILICIUM. $SiFl^3$.

Si	266,74	27,41
Fl^3	706,29	72,59
	973,03	100,00

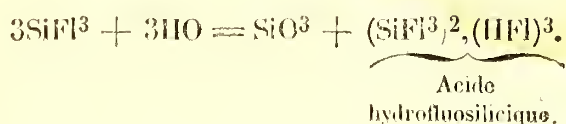
Ce gaz, découvert par Priestley, n'est bien connu que depuis les travaux de Gay-Lussac et de M. Thenard.

Propriétés.

Le fluorure de silicium est gazeux, incolore, d'une odeur suffocante, d'une densité égale à 3,6. Il fume à l'air, mais moins que le fluorure de bore. Il éteint les corps en combustion, et n'attaque pas le verre. Soumis à l'influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, le fluorure de silicium se liquéfie; on est même parvenu à le solidifier en se servant du protoxyde d'azote liquide comme corps réfrigérant.

Le potassium le décompose au rouge, et produit du fluorure de potassium, ou du fluorure double de potassium et de silicium si le gaz est en excès, et du silicium dont une partie reste combinée avec le potassium. Le fer ne l'altère pas, même au rouge blanc. Le fluorure de silicium se combine avec l'ammoniaque, et forme un composé blanc qui présente tous les caractères des sels ammoniacaux.

L'action du fluorure de silicium sur l'eau constitue le point le plus important de son histoire. Lorsqu'on le met en contact avec ce liquide, il est absorbé sur-le-champ en proportion considérable : il se forme un précipité de silice gélatineuse, et il se produit une quantité correspondante d'acide fluorhydrique qui, en s'unissant au fluorure de silicium non décomposé, forme de l'*acide hydrofluosilicique :*



$$3SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + \underbrace{(SiFl^3)^2,(HFl)^3}_{\text{Acide hydrofluosilicique.}}$$

Cette réaction permet de préparer de la silice hydratée très pure, et de reconnaître la silice libre ou combinée avec les bases.

Pour s'assurer de la présence de la silice dans une matière quelconque, on la mêle avec du spath fluor pur et de l'acide sulfurique concentré : on chauffe le mélange dans un creuset de platine surmonté d'un couvercle portant un tube de platine qu'on fait plonger dans l'eau. Si la substance qu'on examine contient de la silice ou un silicate, on voit bientôt se former dans l'eau un dépôt de silice gélatineuse.

Le fluorure de silicium est absorbé en grande quantité par l'alcool, l'esprit de bois, etc. L'huile de pétrole en dissout une petite quantité.

L'acide borique fondu et réduit en poudre est sans action sur le fluorure de silicium, mais l'acide cristallisé absorbe ce gaz ; il se forme ainsi une combinaison qui correspond à la formule $BO^3,3HO + SiFl^3$, et qui se décompose lentement au contact de l'eau ; il se dépose de la silice, et il reste en dissolution un composé qui paraît être une combinaison de fluorure de bore et de fluorure de silicium : $SiFl^3 + 3BFl^3$.

Le fluorure de silicium est absorbé par l'acide azotique et paraît former dans ce cas une combinaison non décomposable par l'eau car il ne se dépose point de silice quand on ajoute de l'eau à la liqueur. (M. Kuhlmann.)

Préparation.

On obtient le fluorure de silicium en chauffant dans un ballon de verre un mélange intime de 1 partie de sable et de 1 partie de spath fluor avec 6 parties d'acide sulfurique concentré :



$$SiO^3 + 3CaFl + 3(SO^3,HO) = 3(CaO,SO^3) + 3HO + SiFl^3.$$

Le gaz se dégage bientôt en abondance, et lorsque l'air des vaisseaux a été expulsé, on reçoit le fluorure de silicium dans des éprouvettes remplies de mercure.

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. $2SiFl^3,3HFl$.

Si^2.	533,48	19,83
Fl^9.	2118,87	78,78
H^3.	37,50	1,39
	2689,85	100,00

L'acide hydrofluosilicique possède une saveur franchement acide ; il est incristallisable. Lorsqu'on veut le concentrer, il arrive un moment où il se décompose en produisant un dégagement d'acide fluorhydrique et un dépôt de silice.

Quand on fait agir cet acide sur une base, 1 équivalent du métal de cette base remplace l'équivalent d'hydrogène de l'acide. Ainsi les hydrofluosilicates ont pour formule générale : $(SiFl^3)^2,(MFl)^3$. On considère ordinairement ces composés comme des fluorures doubles résultant de l'union du fluorure de silicium et des différents fluorures métalliques.

Le caractère le plus saillant de l'acide hydrofluosilicique est de former dans les sels de potasse un précipité gélatineux d'hydrofluosilicate de potasse qui est à peine soluble dans l'eau ; on l'emploie souvent pour caractériser les sels de potasse, ou pour décomposer un sel de potasse dont on se propose d'isoler l'acide ; en effet, l'acide hydrofluosilicique forme avec la base alcaline un composé insoluble que l'on peut séparer par la filtration, tandis que l'acide du sel décomposé reste dans la liqueur à l'état de liberté.

L'acide hydrofluosilicique sert aussi à distinguer les sels de baryte des sels de strontiane ; les sels de baryte produisent avec cet acide un sel à peine soluble dans l'eau, tandis que les sels de strontiane ne sont pas précipités.

L'acide hydrofluosilicique, conservé dans un vase de verre, l'attaque au bout d'un certain temps.

L'acide hydrofluosilicique jouit de la propriété de dissoudre facilement la silice gélatineuse dont on peut déterminer ensuite la précipitation en saturant la liqueur par un excès d'ammoniaque qui ne se combine pas dans ce cas avec l'acide silicique.

Préparation.

L'acide hydrofluosilicique s'obtient en faisant passer un courant de fluorure de silicium dans une éprouvette qui contient de l'eau distillée.

Pour éviter que la silice gélatineuse obstrue le tube à dégagement, on met du mercure au fond de l'éprouvette de manière à former une colonne de 2 ou 3 centimètres, dans laquelle plonge le tube, dont l'extrémité ne se trouve plus alors en contact direct avec l'eau (pl. XIV, fig. 5).

Quand l'opération a été prolongée pendant quelque temps, l'eau se prend en masse et contient en suspension une grande quantité de silice que l'on sépare de la liqueur acide par la filtration et la pression dans un linge. La dissolution est soumise ensuite à l'évaporation. On doit arrêter la concentration de l'acide hydrofluosilicique au moment où la liqueur répand des fumées blanches, pour éviter que cet acide se décompose en produisant de l'acide fluorhydrique qui attaquerait le verre.

On obtient aussi de l'acide hydrofluosilicique quand on traite la silice par l'acide fluorhydrique ; lorsque ce dernier acide est concentré, il se dégage du fluorure de silicium.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE SOUFRE.

SULFURE DE SILICIUM. SiS^3.

Si......	266,74	30,78
S^3......	600,00	69,22
	866,74	100,00

Berzelius obtint pour la première fois le sulfure de silicium en faisant agir le soufre en vapeurs sur le silicium. Ce composé se produit aussi en petite quantité par l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure de silicium. (M. I. Pierre.)

Propriétés.

Le sulfure de silicium est un corps solide, blanc, infusible et très peu volatil ; mais il est facilement entraîné par un courant de vapeur de sulfure de carbone à l'aide d'une température très élevée ; il se sublime alors en aiguilles soyeuses.

L'eau décompose le sulfure de silicium en dégageant de l'acide sulfhydrique et en formant de la silice qui se dissout complétement dans la liqueur :



$$SiS^3 + 3HO = 3HS + SiO^3.$$

Le sulfure de silicium présente la propriété bien curieuse de se décomposer à la température ordinaire par l'action de l'air humide ; et de former dans ce cas de l'acide sulfhydrique et de la silice anhydre qui est cristallisée et qui présente la même forme que le sulfure de silicium.

La silice que l'on obtient ainsi est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les dissolutions de potasse ; par conséquent, elle ne se trouve pas sous la modification qui constitue le quartz. On voit donc que le sulfure de silicium, dans son contact avec l'eau, peut produire les phénomènes qui intéressent à un haut degré la géologie.

En effet, en admettant dans le sein de la terre la présence de dépôts de sulfure de silicium qui sont décomposés par l'eau, il devient d'abord facile d'expliquer tous les phénomènes de *silicification*, c'est-à-dire les incrustations siliceuses qui s'observent sur les matières organiques ou inorganiques déposées dans certains terrains : on peut se rendre compte également, par cette décomposition, de la formation des eaux siliceuses et de celle de certaines eaux sulfureuses qui renferment de la silice en dissolution. On a démontré en effet que les eaux de Geysers, d'Islande, qui sont très riches en silice, contiennent une quantité notable d'acide sulfhydrique (M. Descloiseaux) ; elles présentent donc les deux éléments qui résultent de l'action de l'eau sur le sulfure de silicium.

Le sulfure de silicium, chauffé dans un courant d'air humide, se dé-

compose en donnant des cristaux soyeux de silice anhydre. On rencontre dans la nature certaines variétés de silice filamenteuse dont la formation est peut-être due à la même cause.

Analyse.

La composition du sulfure de silicium se détermine aisément en décomposant par l'eau un poids connu de ce corps. Il se dégage de l'acide sulfhydrique que l'on dose par les méthodes ordinaires, et il reste dans l'eau de la silice que l'on pèse après avoir évaporé la liqueur.

Préparation.

Le sulfure de silicium n'avait été produit jusqu'à présent qu'en petite quantité, et il avait été impossible de déterminer exactement sa composition et d'examiner ses propriétés.

On a fait connaître récemment une méthode qui a permis de préparer le sulfure de silicium en quantité considérable, et d'en faire une étude complète. (Fremy.)

On obtient d'une manière générale le sulfure de silicium en soumettant à l'action du sulfure de carbone la silice libre ou combinée avec les bases. Cette décomposition est plus facile lorsque la silice est mélangée avec du charbon. La silice préparée par des procédés chimiques, et qui se trouve sous la modification soluble dans la potasse, est attaquée par le sulfure de carbone avec plus de facilité que le quartz. Il en est de même de la silice à l'état de liberté ; cependant certains silicates naturels, les feldspaths, par exemple, produisent facilement du sulfure de silicium lorsqu'on les chauffe au rouge et qu'on les soumet à l'action des vapeurs de sulfure de carbone.

Pour préparer le sulfure de silicium dans les laboratoires, on doit faire d'abord des boulettes avec de l'huile, du noir de fumée et de la silice préparée par les procédés chimiques ; calciner préalablement ces boulettes dans un creuset, et les introduire ensuite dans un tube de porcelaine que l'on chauffe avec du coke. Lorsque ce tube est porté au rouge vif, on y fait passer lentement de la vapeur de sulfure de carbone qui produit alors de l'oxyde de carbone et du sulfure de silicium qui se condense en longues aiguilles blanches dans la partie froide du tube.

Dans cette opération, il faut éviter la présence de l'humidité, qui transformerait le sulfure de silicium en silice anhydre et cristallisée par *épigénie*.

COMBINAISON DU SILICIUM AVEC LE CARBONE.

Quand on se sert, pour la préparation du silicium, de potassium obtenu par le carbonate de potasse et le charbon, et purifié seulement par fusion, une partie du silicium mis en liberté se combine avec le charbon que contient le potassium. Le carbure de silicium est d'une couleur plus foncée que le silicium pur. Il est beaucoup plus combustible : quand on calcine au contact de l'air un mélange de silicium et de carbure de silicium, ce composé brûle seul en donnant son propre poids de silice. Il doit donc être représenté par SiC^4. (Berzelius.)

CYANOGÈNE.

Equivalent : $Cy = C^2Az = 325,00$.

C^2.	150,00	. . . .	45,52	. . . . .	4 vol.
Az.	175,00	. . . .	54,48	. . . . .	2 vol.
	325,00		100,00	Éq. en vol.	2 vol.

Historique.

La découverte du cyanogène date de 1814 ; elle est due à Gay-Lussac. Cette découverte est considérée à juste titre comme une de celles qui ont exercé le plus d'influence sur les progrès de la chimie. Le cyanogène a fourni en effet le premier exemple d'un *radical composé*, c'est-à-dire d'un corps composé se comportant dans la plupart des réactions comme un corps simple. Bien que formé de deux éléments, le carbone et l'azote, le cyanogène vient se placer par l'ensemble de ses propriétés générales à côté du chlore, du brôme et de l'iode. Le cyanogène peut, comme ces derniers corps, former avec l'hydrogène un hydracide dont l'équivalent est représenté par 4 volumes.

Il s'unit aussi à l'oxygène, et produit des oxacides qui peuvent de même être comparés aux oxacides formés par le chlore, le brôme et l'iode. Semblable aux métalloïdes, il se combine directement avec certains métaux, et donne naissance à des cyanures métalliques.

En résumé, on observe une telle analogie entre les combinaisons du cyanogène et celles des métalloïdes, qu'on aurait pu prendre le cyanogène pour un corps simple, si son mode de formation et sa décomposition dans quelques circonstances n'avaient fait connaître sa véritable nature.

Propriétés.

Le cyanogène est un gaz incolore, d'une odeur pénétrante et caractéristique ; il affecte vivement les yeux. Sa densité est 1,8064.

Le cyanogène se liquéfie à la température ordinaire, sous une pression d'environ 4 atmosphères, et produit un liquide incolore dont la densité est 0,9 et qui n'est pas solidifié par un froid de — 18°. Pour liquéfier facilement le cyanogène, on introduit quelques grammes de cyanure de mercure bien desséché dans une des branches d'un petit tube courbé qu'on ferme à la lampe aux deux extrémités. On chauffe légèrement avec une lampe à alcool la partie du tube où l'on a mis le cyanure, et l'on refroidit l'autre dans un mélange de sel marin et de glace. Au bout de quelques instants, le cyanogène se liquéfie dans la partie froide du tube.

On obtient le cyanogène à l'état solide en le soumettant à la double influence d'une pression considérable et d'un abaissement de température. Le froid produit par le mélange d'acide carbonique solide et d'éther détermine la solidification du cyanogène sous la pression ordinaire. (M. Bussy.)

L'eau dissout environ 4 fois son volume de cyanogène; l'alcool en peut prendre jusqu'à 25 fois son volume. Le cyanogène est soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine.

La dissolution aqueuse de cyanogène se conserve sans altération dans l'obscurité ; mais elle s'altère graduellement à la lumière : elle laisse déposer un corps noir, dont la composition peut être représentée par du cyanogène et de l'eau : on trouve dans la liqueur du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, de l'acide oxalique et de l'urée. (Richardson et Pelouze.)

Le cyanogène est combustible et brûle avec une flamme pourpre. Cette propriété et l'odeur piquante du cyanogène sont caractéristiques et n'appartiennent à aucun autre gaz. Le mélange gazeux résultant de cette combustion est formé d'azote et d'acide carbonique, par conséquent il précipite l'eau de chaux.

Un mélange de cyanogène et d'oxygène s'enflamme avec détonation sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle électrique.

Le cyanogène n'est pas décomposé quand on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé à une température très élevée. D'après les expériences de Davy, le cyanogène se décompose peu à peu sous l'influence d'une série d'étincelles électriques ; il se dépose du charbon et le gaz ne change pas de volume.

Les dissolutions alcalines absorbent rapidement le cyanogène, et produisent un mélange de cyanures et de cyanates alcalins.

Le cyanogène s'unit directement au potassium et au sodium, comme le chlore et l'iode. Il suffit d'une faible élévation de température pour que cette combinaison se produise. Les autres cyanures métalliques ne se forment, en général, que par double échange, en versant du cyanure de potassium dans une dissolution saline qui contient le métal qu'on veut unir au cyanogène.

Quand on fait passer du cyanogène sur du fer chauffé au rouge blanc, ce gaz se décompose en azote qui se dégage et en charbon qui se dépose sur le fer.

L'action directe du cyanogène sur l'acide sulfhydrique donne les deux composés suivants : $Cy^2,3HS$ — $Cy,2HS$.

Le premier se présente sous forme de cristaux jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; ces dissolutions se décomposent rapidement, même par l'évaporation spontanée. Avec la potasse, elles forment un mélange de cyanure, de sulfure et de sulfocyanure de potassium ; elles ne préci-

pitent pas l'acétate de plomb neutre ou basique et donnent avec l'acétate de cuivre un précipité brun qui se décompose rapidement.

Cette première combinaison résulte de l'union de 2 volumes de cyanogène et de 3 volumes d'acide sulfhydrique ; elle a donc pour formule $Cy^2,3HS$. (Gay-Lussac.)

On obtient ce composé en abandonnant dans une cloche sur le mercure les deux gaz humides et mélangés dans les proportions précédentes. On peut aussi faire arriver simultanément du cyanogène et de l'acide sulfhydrique dans de l'eau ou de l'alcool, en ayant soin de maintenir le cyanogène en excès ; le produit $Cy^2,3HS$ reste en dissolution.

La seconde combinaison Cy,2HS est plus stable que la précédente ; on peut la purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant et l'obtenir ainsi en petits cristaux d'un rouge orangé, peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante. Ces cristaux se décomposent en partie quand on les soumet à l'action de la chaleur, dégagent du sulfhydrate d'ammoniaque et laissent un résidu de charbon. Ils se dissolvent dans l'acide sulfurique ou dans la potasse ; l'eau et les acides les précipitent de ces dissolutions sans les altérer. Le composé Cy,2HS se distingue du précédent par son action sur l'acétate de plomb ; il se forme dans ce cas une combinaison représentée par la formule C^2AzHS^2,Pb, dans laquelle 1 équivalent de plomb remplace 1 équivalent d'hydrogène.

On analyse ce composé par la méthode employée pour l'analyse des matières organiques sulfurées.

On le prépare comme le précédent, en maintenant seulement l'acide sulfhydrique en excès. (M. Voelckel.)

Analyse.

En introduisant dans un eudiomètre un mélange de cyanogène et d'oxygène en excès, et en y faisant passer une étincelle électrique, on reconnaît que la combustion complète de 1 volume de cyanogène exige 2 volumes d'oxygène. On retrouve en effet après l'absorption de l'excès d'oxygène par le phosphore, 2 volumes d'acide carbonique, qui contiennent 2 volumes d'oxygène, et 1 volume d'azote. Or, 2 volumes d'acide carbonique représentent 1 équivalent de carbone, et par hypothèse 2 volumes de vapeur de carbone ; 1 volume d'azote correspond à 1/2 équivalent d'azote : 2 volumes de cyanogène sont donc formés de 4 volumes ou 2 équivalents de carbone et de 2 volumes ou 1 équivalent d'azote.

2 volumes de cyanogène s'unissent à 1 équivalent de potassium pour former un cyanure, et à 1 équivalent d'hydrogène pour produire l'acide cyanhydrique, et représentent par conséquent 1 équivalent de cyanogène. Nous avons déjà vu que les équivalents du chlore, du brôme et de l'iode correspondent aussi à 2 volumes. Sous ce rapport, le cyanogène se rapproche encore de ces métalloïdes.

La formule C^2Az représente donc 2 volumes ou 1 équivalent de cyanogène : son symbole est Cy. L'équivalent du cyanogène pèse :

2C.	=	150
Az.	=	175
C^2Az ou Cy . . .	=	325

Cette composition peut être vérifiée par le calcul :

En effet, le poids de 2 volumes de vapeur de carbone, augmenté du poids de 1 volume d'azote, représente sensiblement le poids de 1 volume de cyanogène :

0,8466	=	2 fois la densité de la vapeur de carbone ;
0,9713	=	densité de l'azote.
1,8179	=	densité du cyanogène.

La composition du cyanogène peut encore être déduite de la combustion de ce gaz ou du cyanure d'argent par l'oxyde de cuivre ; la combustion du cyanure d'argent s'exécute dans l'appareil qui sert à analyser les substances organiques azotées. On trouve ainsi que le cyanogène ne produit pas la plus légère trace d'eau, et que les seuls produits de sa combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote ; les volumes de ces deux gaz sont dans ce rapport de 2 à 1, qu'on avait déjà trouvé par l'analyse eudiométrique.

Préparation.

Les cas de formation du cyanogène sont nombreux :

1° Le cyanogène prend naissance toutes les fois qu'on calcine une matière organique azotée avec un carbonate alcalin, et particulièrement avec le carbonate de potasse ;

2° Lorsqu'on chauffe des matières azotées avec du potassium (M. Lassaigne) ;

3° Par l'action directe de l'azote ou de l'air atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse (M. Desfosses) ;

4° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon (Schéele, Clouet et M. Langlois).

Dans ces diverses circonstances, le cyanogène se trouve à l'état de combinaison. Pour l'obtenir isolé, il faut le retirer de certains cyanures qui se décomposent par la chaleur.

Le cyanure de mercure se prête parfaitement à la préparation du cyanogène ; c'est en étudiant l'action de la chaleur sur ce composé que Gay-Lussac a découvert le cyanogène. Pour que ce gaz soit pur, on doit dessécher avec le plus grand soin le cyanure de mercure, et éviter qu'il contienne de l'oxyde de mercure. Lorsque le cyanure est humide, le cyanogène est toujours accompagné de carbonate et de cyanhydrate

d'ammoniaque ; si le cyanure est mêlé d'oxyde de mercure, le cyanogène contient de l'azote et de l'acide carbonique.

L'opération se fait dans une petite cornue de verre à laquelle est adapté un tube qui se rend sous une éprouvette placée sur la cuve à mercure ; le cyanogène est trop soluble pour qu'on le recueille sur l'eau.

A une température de 300° environ, le cyanure de mercure se dédouble en mercure et en cyanogène. Il se forme toujours dans cette décomposition une petite quantité d'une matière noire, pulvérulente, que l'on a prise pendant longtemps pour du charbon, mais qui présente, comme l'a observé le premier M. Johnston, la même composition que le cyanogène. Cette matière, mal connue encore aujourd'hui, a été appelée *paracyanogène*.

On peut aussi préparer le cyanogène pur en chauffant dans une cornue de verre un mélange de cyanure de potassium et de bichlorure de mercure.

Avant de parler des combinaisons que le cyanogène forme avec les autres corps, nous donnerons les principales propriétés du composé qui a reçu le nom de *paracyanogène*.

PARACYANOGÈNE.

Le paracyanogène est une poudre noire, amorphe, floconneuse, insipide, inodore, insoluble dans l'eau ; il n'est pas volatil ; une température blanche le décompose en azote et en carbone. Il brûle avec difficulté au contact de l'air. Lorsqu'on le décompose par l'oxyde de cuivre, il donne, comme le cyanogène, 2 volumes d'acide carbonique pour 1 volume d'azote : le paracyanogène est donc isomérique avec le cyanogène.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent le paracyanogène qui se précipite sans altération quand on ajoute de l'eau à ces dissolutions. L'acide azotique le dissout également, excepté quand on l'a préparé avec le cyanure de mercure ou le cyanure d'argent. Les alcalis libres ou carbonatés forment avec lui des composés mal connus. Le paracyanogène calciné dans un courant d'hydrogène donne de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Le chlore le transforme à l'aide de la chaleur en chlorure de cyanogène solide. Le soufre est sans action sur lui. (M. Delbruck.)

Le phénomène d'incandescence que présentent certains cyanures simples ou doubles, quand on les chauffe, paraît dû à la formation de *paracyanures* : le cyanure d'argent, au moment où il manifeste ce phénomène, perd la moitié du cyanogène qu'il contient, tandis que l'autre moitié reste unie à l'argent en subissant une modification isomérique qui la fait passer à l'état de paracyanogène.

Le paracyanure d'argent peut être maintenu à une température élevée sans se décomposer. On peut en retirer le paracyanogène en le traitant

par l'acide azotique qui dissout la plus grande partie de l'argent. Le résidu brun est lavé avec soin ; on le dissout ensuite dans l'acide sulfurique concentré et l'on précipite la dissolution par l'eau ; le dépôt brun ainsi obtenu est lavé avec soin jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'argent.

Le gaz qui se dégage pendant la transformation du cyanure d'argent paraît être différent du cyanogène ordinaire, bien qu'il ait la même densité et la même composition. Il possède une odeur irritante, autre que celle du cyanogène ; il se liquéfie à — 4° sous la pression ordinaire. Il se dissout facilement dans l'eau ou dans une dissolution de potasse et donne presque immédiatement un dépôt brun de paracyanogène. (M. H. Thaulow.)

La matière noire que laisse déposer à la lumière une dissolution alcoolique de cyanogène, et celle qui provient de l'altération spontanée de l'acide cyanhydrique, se transforment en paracyanogène pur, lorsqu'on les expose graduellement à une température d'un rouge sombre. (M. Johnston.)

Lorsqu'on soumet une dissolution de cyanure de potassium à l'action d'un courant de chlore, la liqueur s'échauffe jusque vers 90°, se colore fortement en rouge et laisse déposer par le refroidissement du paracyanogène sous la forme d'une poudre noire. Le brôme et l'iode agissent comme le chlore. (M. Spencer).

On a indiqué le procédé suivant pour obtenir le paracyanogène : on introduit du cyanure de mercure dans un tube de fer dont une extrémité est fermée, tandis que l'autre porte un tube étroit que l'on remplit de plâtre gâché très clair. On chauffe lentement ce tube jusqu'au rouge obscur. Les vapeurs de mercure s'échappent peu à peu à travers le plâtre; le cyanogène, se formant sous une forte pression, se transforme en grande partie en paracyanogène. (M. Brown.)

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

Le cyanogène produit, en se combinant avec l'oxygène, trois acides, qui présentent en centièmes la même composition, et qui ne diffèrent entre eux que par leurs équivalents :

Acide cyanique. . .	CyO,HO.	*Cyanates.*	MO,CyO.
Acide fulminique. .	$Cy^2O^2,2HO$.	*Fulminates.* . . .	$(MO)^2,Cy^2O^2$.
Acide cyanurique. .	$Cy^3O^3,3HO$.	*Cyanurates.* . . .	$(MO)^3,Cy^3O^3$.

L'acide cyanique est donc un acide *monobasique*, l'acide fulminique est *bibasique*, et l'acide cyanurique est *tribasique*.

Quand on traite le paracyanogène par l'acide azotique bouillant, on obtient une dissolution jaune, de laquelle l'eau sépare un corps pulvéru-

lent, jaune, insipide, rougissant le tournesol, formant avec les bases des sels particuliers. La composition de ce corps est représentée par Cy^4O. (M. Johnston.)

ACIDE CYANIQUE. CyO,HO.

Cy.......	325,00	76,47
O........	100,00	23,53
	425,00	100,00

Cet acide a été entrevu par Vauquelin, en 1818; M. Wœhler en a fixé la composition et en a fait connaître les principales propriétés.

Propriétés.

L'acide cyanique est liquide, incolore, très fluide ; son odeur est piquante et excite le larmoiement. Il est très corrosif et produit sur l'épiderme une forte brûlure. Sa réaction est faiblement acide ; son point d'ébullition est peu élevé. Il n'est pas inflammable.

L'acide cyanique n'est stable qu'à des températures très basses. Lorsqu'on le maintient à quelques degrés au-dessus de 0°, il fait entendre une série de petites détonations, subit une modification isomérique et se transforme en un corps blanc qui a été nommé *acide cyanurique insoluble*, ou *cyamélide* Ce composé se produit aussi quand on chauffe modérément un mélange de parties égales de cyanate de potasse et d'acide oxalique cristallisé, ou quand on décompose les cyanates par l'acide chlorhydrique concentré. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique concentrés et dans l'eau régale. L'acide sulfurique forme avec lui du sulfate d'ammoniaque et de l'acide carbonique. Avec les alcalis, il donne des cyanurates mêlés de cyanates.

L'acide cyanique est transformé par l'eau en bicarbonate d'ammoniaque : $C^2Az,O + 4HO = AzH^3,HO,2CO^2$.

Si l'acide cyanique est en excès, il peut se produire dans cette réaction de l'urée, composé qui renferme les éléments de l'acide cyanique hydraté et de l'ammoniaque :

$$AzH^3,HO,C^2AzO = C^2Az^2H^4O^2.$$


Cyanate d'ammoniaq. Urée. (M. Wœhler.)

On se rend facilement compte de la production de l'urée en admettant qu'une partie de l'acide cyanique se décompose pour former du bicarbonate d'ammoniaque, et que l'acide non décomposé déplace l'acide carbonique du carbonate et forme de l'urée.

L'action de l'eau sur l'acide cyanique empêche de préparer cet acide en décomposant un cyanate par un acide énergique ; on n'obtient ainsi

qu'une faible quantité d'acide cyanique ; la plus grande partie se transforme en carbonate d'ammoniaque.

On connaît une combinaison d'acide chlorhydrique et d'acide cyanique hydraté, représentée par la formule $HCl + HO,CyO$. Ce composé est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur qui rappelle à la fois l'odeur de l'acide chlorhydrique et celle de l'acide cyanique. Il se décompose promptement à l'air humide et au contact de l'eau en dégageant de l'acide carbonique et en produisant du chlorhydrate d'ammoniaque. L'alcool forme avec lui de l'éther cyanurique, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. La chaleur le décompose en acide chlorhydrique et en acide cyanurique. A la température ordinaire, il se transforme spontanément en un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'acide cyanurique, en dégageant de l'acide chlorhydrique et de l'acide carbonique.

On obtient cette combinaison en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec sur du cyanate de potasse ou du cyanate d'argent. La réaction se détermine avec dégagement de chaleur ; il faut avoir soin que la température ne s'élève pas assez pour décomposer ce produit. Toutefois on obtient toujours de l'acide cyanurique mêlé avec le résidu de cyanure de potassium qui reste dans le tube. (M. Wœhler.)

Préparation.

L'acide cyanique prend naissance dans l'action du cyanogène sur les alcalis :



$$2Cy + 2KO = KCy + KO,CyO.$$

Il se produit aussi lorsqu'on chauffe au rouge un carbonate alcalin dans un courant de cyanogène, ou quand on soumet à l'action de la chaleur un mélange de carbonate de potasse et de cyanure de mercure. On obtient ainsi des mélanges de cyanure et de cyanate alcalins.

L'acide cyanique se forme encore lorsqu'on soumet un cyanure alcalin, le cyanure de potassium, par exemple, à l'action de l'oxygène ou à celle d'un oxyde qui cède facilement son oxygène, tel que l'acide plombique, l'oxyde de mercure, le peroxyde de manganèse. Dans ces deux cas, l'acide cyanique forme un cyanate alcalin ; on ne peut le dégager de cette combinaison au moyen d'un acide, parce qu'il se transforme en carbonate d'ammoniaque comme on l'a vu précédemment.

L'acide cyanique se dégage à l'état de liberté quand on chauffe un mélange d'acide urique et d'oxyde de mercure ou de chlorate de potasse en grand excès : $C^{10}Az^4H^4O^6 + 2O = 4(CyO,HO) + 2CO^2$.

On obtient l'acide cyanique pur en distillant dans une cornue de verre de l'urée ou de l'acide cyanurique ; ce dernier acide éprouve une transformation isomérique par l'action de la chaleur : $Cy^3O^3,3HO = 3(CyO,HO)$. (M. Wœhler.)

On voit que 1 équivalent d'acide cyanurique se transforme par la distillation en 3 équivalents d'acide cyanique. Pour éviter cette transformation, qui se produit souvent à la température ordinaire, le ballon de verre dans lequel l'acide cyanique se condense doit être maintenu dans un mélange réfrigérant.

ACIDE FULMINIQUE. $Cy^2O^2,2HO$.

Cy^2.	650,00	76,47
O^2.	200,00	23,53
	850,00	100,00

On n'a pu jusqu'à présent isoler l'acide fulminique ; on ne connaît cet acide qu'en combinaison avec les bases.

Gay-Lussac et M. Liebig ont établi la véritable constitution de l'acide fulminique en analysant les fulminates, et particulièrement le fulminate d'argent. Les fulminates d'argent et de mercure résultent de l'action de l'alcool sur les dissolutions de ces deux métaux dans l'acide azotique. (Voy. *Argent* et *Mercure*.)

ACIDE CYANURIQUE. $Cy^3O^3,3HO$.

Cy^3.	975,00	76,47
O^3.	300,00	23,53
	1275,00	100,00

Cet acide a été observé d'abord par Schéele, qui l'obtint par l'action de la chaleur sur l'acide urique ; il a été étudié particulièrement par MM. Liebig et Wœhler.

Propriétés.

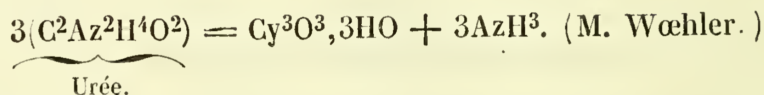
L'acide cyanurique est incolore et inodore, presque insipide, peu soluble dans l'eau froide ; il rougit le tournesol. Il existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. Quand on le soumet à l'action de la chaleur, une partie se sublime sans altération et se condense sous la forme d'aiguilles blanches et brillantes ; le reste se transforme en acide cyanique.

L'acide cyanurique hydraté cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Lorsqu'il est anhydre, il affecte la forme d'octaèdres réguliers.

L'acide cyanurique se dissout dans les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, concentrés, sans éprouver d'altération. L'eau le précipite de ces dissolutions. Cette propriété est mise à profit pour purifier l'acide cyanurique.

Préparation.

On prépare ordinairement l'acide cyanurique en soumettant l'urée à l'action de la chaleur ; ce composé se dédouble en acide cyanurique et en ammoniaque :



$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} = Cy^3O^3{,}3HO + 3AzH^3. \text{ (M. Wœhler.)}$$

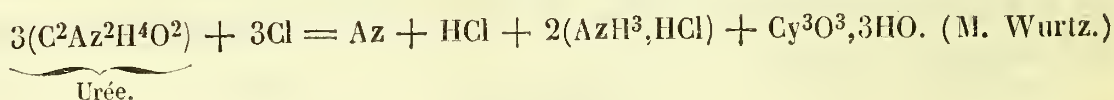
On chauffe l'urée avec précaution ; elle entre d'abord en fusion, puis dégage de l'ammoniaque, et laisse dans la cornue un résidu qui acquiert d'abord une consistance pateuse, et se solidifie ensuite complétement. Ce résidu est de l'acide cyanurique. On doit alors arrêter la distillation, pour éviter la transformation de l'acide cyanurique en acide cyanique.

On trouve toujours dans le col de la cornue des cristaux d'urée, qui ne proviennent pas de la distillation de cette substance, mais qui se sont formés par l'action de l'ammoniaque sur l'acide cyanique produit par l'action de la chaleur sur l'acide cyanurique.

L'acide cyanurique que l'on obtient ainsi présente une teinte grise et n'est pas complétement pur. On le purifie en le faisant dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, et en ajoutant dans la dissolution de petites quantités d'acide azotique qui détruisent la matière colorante. On obtient alors, en précipitant cette liqueur par l'eau, de l'acide cyanurique sous la forme d'une poudre cristalline parfaitement blanche.

L'acide cyanurique se forme aussi dans l'action de l'eau sur le chlorure de cyanogène solide.

On prépare facilement l'acide cyanurique en traitant par un courant de chlore sec de l'urée maintenue en fusion :



$$\underbrace{3(C^2Az^2H^4O^2)}_{\text{Urée.}} + 3Cl = Az + HCl + 2(AzH^3{,}HCl) + Cy^3O^3{,}3HO. \text{ (M. Wurtz.)}$$

On enlève aisément le chlorhydrate d'ammoniaque par un lavage à l'eau froide.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CYANHYDRIQUE. HCy.

H.	12,50	3,70	2 vol.
Cy.	325,00	96,30	2 vol.
	337,50	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Le cyanogène, de même que le chlore, le brôme et l'iode, ne se combine avec l'hydrogène qu'en une seule proportion, et forme l'hydracide

connu sous les noms d'*acide cyanhydrique*, *acide hydrocyanique*, *acide prussique*.

L'acide cyanhydrique a été découvert par Schéele et étudié par Gay-Lussac, qui, le premier, l'a fait connaître à l'état de pureté.

Propriétés.

L'acide cyanhydrique est liquide, incolore, d'une densité égale à 0,697 à 18°. Il est soluble, en toutes proportions, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution aqueuse étendue possède une saveur amère et une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide cyanhydrique bout à 26°,5. Sa densité de vapeur est 0,9436. Un froid de — 15° le solidifie. Quand on accélère l'évaporation de l'acide cyanhydrique liquide, une partie se solidifie et cristallise.

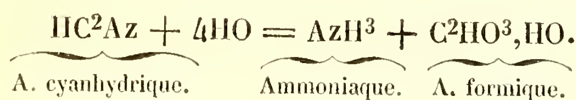
L'acide cyanhydrique est inflammable et brûle à la manière de l'alcool avec une flamme jaune à reflets bleuâtres.

Abandonné à lui-même dans un flacon ouvert ou fermé, l'acide cyanhydrique éprouve une décomposition spontanée, se colore en noir et se change en une masse solide dont la nature est mal connue.

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore s'empare de l'hydrogèn de l'acide cyanhydrique, et forme du chlorure de cyanogène solide.

Le soufre chauffé dans la vapeur d'acide cyanhydrique se combine avec cet acide en formant un composé particulier, soluble dans l'eau, et susceptible de se combiner avec les bases. Le phosphore est sans action sur l'acide cyanhydrique.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'eau décompose l'acide cyanhydrique ; lorsqu'on mêle ces deux acides, il se produit une élévation considérable de température, et au bout de quelques heures on trouve dans la liqueur des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition s'accélère surtout lorsqu'on chauffe légèrement le mélange : l'acide cyanhydrique, en présence de l'eau que contient l'acide chlorhydrique, se dédouble en ammoniaque et en acide formique :



$$\underbrace{HC^2Az + 4HO}_{\text{A. cyanhydrique.}} = \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO.}_{\text{A. formique.}}$$

Le formiate d'ammoniaque se décompose vers 200° en eau et en acide cyanhydrique : $AzH^3,HO,C^2HO^3 = HC^2Az + 4HO$.

La transformation facile de l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique fait comprendre pourquoi on n'obtient souvent que de petites quantités d'acide cyanhydrique lorsqu'on traite le cyanure de mercure par un excès considérable d'acide chlorhydrique. On conçoit même qu'il puisse arriver que l'acide chlorhydrique et le cyanure de mercure, en réagissant l'un sur l'autre, produisent seulement de l'acide

formique et du chlorure double de mercure et d'ammoniaque sans former d'acide cyanhydrique (Pelouze). L'acide sulfurique décompose l'acide cyanhydrique d'une manière analogue en formant du sulfate d'ammoniaque et de l'acide formique qui se change en oxyde de carbone et en eau sous l'influence d'un excès d'acide sulfurique concentré.

Quand on fait agir un courant de chlore sur l'acide cyanhydrique aqueux, on obtient un liquide volatil qui est mêlé d'acides chlorhydrique et cyanhydrique dont on le débarrasse en l'agitant avec de l'eau. On le purifie par une nouvelle distillation, en faisant passer ses vapeurs sur du chlorure de calcium. Le produit ainsi purifié est incolore, d'une odeur très irritante. Il est très peu soluble dans l'eau ; sa dissolution précipite l'azotate d'argent. Il bout à + 20°. Il est combustible et brûle avec une flamme violette.

La composition de ce corps est représentée par $C^6Az^3HCl^2$; il a été appelé *chlorhydrure de cyanogène*. L'action du chlore sec le transforme en acide chlorhydrique et en chlorure de cyanogène solide : $C^6Az^3HCl^2 + 2Cl = C^6Az^3Cl^3 + 2HCl$. Avec l'oxyde de mercure, il produit du chlorure de cyanogène liquide, dont il ne diffère que par 1 équivalent d'acide cyanhydrique : $C^6Az^3HCl^2 + HgO = C^4Az^2Cl^2 + C^2AzHg + HO$. On mêle l'oxyde de mercure avec du chlorure de calcium, pour que l'action ne soit pas trop vive. (M. Wurtz.)

L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs et les plus subtils que l'on connaisse. Le contre-poison de l'acide cyanhydrique est le chlore, qui le décompose, ou l'ammoniaque, qui forme avec lui du cyanhydrate d'ammoniaque un peu moins vénéneux que l'acide libre ; il est rare toutefois que ces deux réactifs puissent être administrés à temps pour paralyser l'action si rapide de l'acide cyanhydrique sur l'économie animale.

Analyse.

Lorsqu'on chauffe du potassium dans une cloche courbe qui contient de l'acide cyanhydrique gazeux, on reconnaît que ce métal se combine avec le cyanogène contenu dans l'acide cyanhydrique pour former du cyanure de potassium, et que le volume diminue de moitié ; le résidu est de l'hydrogène pur.

Si l'on ajoute à la demi-densité de l'hydrogène la demi-densité du cyanogène, on obtient un nombre qui représente sensiblement la densité de vapeur de l'acide cyanhydrique :

$$0{,}0346 = \tfrac{1}{2} \text{ densité de l'hydrogène ;}$$
$$0{,}9043 = \tfrac{1}{2} \text{ densité du cyanogène ;}$$
$$\overline{0{,}9389} = \text{ densité de la vapeur d'acide cyanhydrique.}$$

Donc 1 volume d'acide cyanhydrique est formé de 1/2 volume d'hydrogène et de 1/2 volume de cyanogène ; comme la quantité d'acide

cyanhydrique qui se combine avec 4 volumes ou 1 équivalent d'ammoniaque est 4 volumes, 1 équivalent d'acide cyanhydrique est représenté par 4 volumes, ce qui correspond à la formule HCy.

On voit que la composition de cet acide est tout à fait analogue à celle des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

On détermine les quantités de carbone, d'hydrogène et d'azote que contient l'acide cyanhydrique, en décomposant cet acide par les méthodes qui sont employées pour l'analyse des substances organiques azotées.

Préparation.

L'acide cyanhydrique existe dans l'eau que l'on distille avec les feuilles et les fleurs de plusieurs fruits à noyaux; l'eau distillée de laurier-cerise et d'amandes amères en contient une petite quantité.

On produit l'acide cyanhydrique d'une manière générale en décomposant un cyanure par un oxacide hydraté ou par un hydracide. Schéele préparait l'acide cyanhydrique en traitant par l'acide sulfurique étendu un mélange de limaille de fer et de cyanure de mercure.

Lorsqu'on se propose de préparer de l'acide cyanhydrique étendu, on traite par l'acide sulfhydrique une dissolution de cyanure de mercure : $HgCy + HS = HgS + HCy$. L'excès d'acide sulfhydrique est enlevé au moyen du carbonate de plomb, avec lequel il forme du sulfure de plomb insoluble.

Ce procédé permet de calculer avec précision le degré de concentration de l'acide cyanhydrique, et sert souvent pour préparer l'*acide prussique médicinal.*

L'acide cyanhydrique anhydre s'obtient en décomposant le cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique fumant ou légèrement étendu d'eau; il se forme de l'acide cyanhydrique et du chlorure de mercure :



$$HgCy + HCl = HCy + HgCl.$$

On introduit dans un ballon de verre A (pl. XIV, fig. 6), 100 grammes environ de cyanure de mercure, et 100 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

Le ballon communique au moyen d'un tube courbé à angle droit avec un large tube de verre, qui contient de B en C du marbre, et de C en D du chlorure de calcium.

Le marbre, sur lequel l'acide cyanhydrique est sans action, est destiné à retenir les vapeurs d'acide chlorhydrique qui sont entraînées, et le chlorure de calcium dessèche l'acide cyanhydrique.

Les vapeurs se condensent dans le tube E qui plonge dans un mélange réfrigérant; l'acide cyanhydrique liquide passe ensuite dans le flacon F. Il suffit de mettre quelques charbons sous le ballon A pour déterminer la

réaction. Il arrive souvent qu'une partie de l'acide cyanhydrique se condense dans le tube BD ; alors on chauffe légèrement ce tube avec quelques charbons pour volatiliser l'acide et le faire passer dans le tube condensateur.

L'appareil doit être monté avec soin, à cause du danger que les plus légères fuites présenteraient pour l'opérateur.

On peut aussi obtenir de l'acide cyanhydrique anhydre en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique sec dans un tube rempli de cyanure de mercure ; on a soin dans ce cas d'arrêter l'opération quand la décomposition du cyanure est près d'atteindre l'extrémité du tube, afin que l'acide recueilli ne contienne pas d'acide sulfhydrique libre. (Vauquelin.)

On prépare quelquefois l'acide cyanhydrique aqueux en faisant bouillir un mélange de cyanoferrure de potassium, ou mieux de cyanure de potassium et d'acide sulfurique affaibli, et recevant dans l'eau le produit de cette réaction. L'acide cyanhydrique peut être concentré ensuite par la distillation. Ce dernier procédé est surtout employé lorsqu'on veut préparer le cyanure de mercure en traitant l'oxyde de mercure par l'acide cyanhydrique. On peut l'appliquer à la préparation de l'acide prussique médicinal. (M. Wackenroder.)

Usages.

L'acide cyanhydrique très étendu d'eau est employé en médecine, surtout dans le traitement des maladies de poitrine.

COMBINAISONS DU CYANOGÈNE AVEC LE CHLORE.

Le chlore et le cyanogène peuvent former trois combinaisons différentes, l'une gazeuse, l'autre liquide, et la troisième solide. Ces divers chlorures de cyanogène sont isomériques.

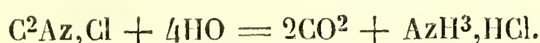
CHLORURE DE CYANOGÈNE GAZEUX. CyCl.

Cy.	325,00	42,30		2 vol.
Cl.	443,20	57,70		2 vol.
	768,20	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

Ce chlorure de cyanogène est incolore, d'une odeur piquante et insupportable ; il provoque le larmoiement. Il se condense à — 18° en longues aiguilles prismatiques ; il entre en fusion à — 15° et en ébullition à — 12°. Sa densité est 2,12444. A la température de + 20°, le chlorure de cyanogène gazeux ne se liquéfie que par une pression de 4 atmosphères.

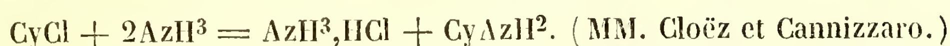
L'eau dissout 25 fois son volume de ce gaz, l'alcool 100 fois, et l'éther

50 fois. La dissolution aqueuse dégage par l'ébullition tout le gaz qu'elle contient. Elle ne rougit pas le tournesol et ne précipite pas l'azotate d'argent. Elle se décompose au bout de quelque temps en acide carbonique et en chlorhydrate d'ammoniaque :



$$C^2Az,Cl + 4HO = 2CO^2 + AzH^3,HCl.$$

1 volume de chlorure de cyanogène contient 1/2 volume de cyanogène et 1/2 volume de chlore. La formule CyCl représente 4 volumes ou 1 équivalent de chlorure de cyanogène (Gay-Lussac). Le chlorure de cyanogène produit avec le gaz ammoniac un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'un composé particulier $CyAzH^2$, appelé *cyanamide :*



$$CyCl + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + CyAzH^2.$$ (MM. Cloëz et Cannizzaro.)

La cyanamide se produit aussi dans l'action de l'ammoniaque sur le bromure ou l'iodure de cyanogène : il se forme en même temps du bromhydrate ou de l'iodhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait agir le chlorure de cyanogène sur les bases organiques volatiles analogues à l'ammoniaque, on obtient d'autres amides cyaniques, dont nous parlerons dans la chimie organique.

Préparation.

On obtient le chlorure de cyanogène en introduisant dans un flacon rempli de chlore une petite quantité de cyanure de mercure pulvérisé et humide et en abandonnant le flacon pendant plusieurs jours dans un endroit obscur. Au bout de ce temps, le chlore est remplacé par du chlorure de cyanogène gazeux. En refroidissant le flacon à — 18°, on obtient des cristaux qui reproduisent par une faible élévation de température le chlorure de cyanogène gazeux. On peut dissoudre ces cristaux dans l'eau et obtenir le chlorure de cyanogène gazeux en faisant bouillir cette dissolution.

Lorsqu'on veut préparer le chlorure de cyanogène en quantité un peu considérable, il est mieux de faire arriver du chlore dans un ballon refroidi à 0°, et contenant du cyanure de mercure pulvérisé, mélangé avec 15 à 20 fois son poids d'eau ; on obtient ainsi en peu de temps une dissolution concentrée de chlorure de cyanogène. (MM. Cahours, Cloëz et Cannizzaro.)

CHLORURE DE CYANOGÈNE LIQUIDE. Cy^2Cl^2.

Cy^2	650,00	42,30
Cl^2	886,40	57,70
	1536,40	100,00

Le chlorure de cyanogène liquide s'obtient en exposant à la lumière

un flacon plein de chlore, dans lequel on a mis du cyanure de mercure. Ce corps est jaunâtre ; sa consistance est huileuse ; son odeur rappelle celle du chlorure gazeux. Il bout à + 16° et se solidifie à — 7° en une masse cristalline. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. L'eau précipite sa dissolution alcoolique en formant un corps blanc, cristallin, qui n'a pas été étudié.

Lorsqu'on expose à l'action de la lumière solaire une dissolution saturée et bouillante de cyanure de mercure dans un flacon plein de chlore, il se forme un liquide jaunâtre, oléagineux, d'une saveur caustique, d'une odeur irritante, qui excite le larmoiement. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il se décompose par l'action prolongée de la lumière solaire en abandonnant des cristaux de sesquichlorure de carbone. La chaleur le décompose ; il se dégage de l'azote et il se forme du sesquichlorure de carbone et un liquide incolore dont la composition est représentée par $C^{10}Az^{2}Cl^{11}$. L'action de l'acide azotique sur le liquide jaune donne un nouveau produit liquide $C^{12}Az^{4}Cl^{14}O^{4}$.

L'existence de ce composé a été signalée par Gay-Lussac ; Sérullas le regardait comme un mélange de chlorures de cyanogène, d'azote et de carbone ; M. Bouis, qui en a repris récemment l'étude, le considère comme une combinaison de sesquichlorure de carbone et d'un chlorure de cyanogène non isolé ; il le représente par $C^{8}Az^{4}Cl^{8},C^{4}Cl^{6} = 4CyCl^{2},C^{4}Cl^{6}$.

CHLORURE DE CYANOGÈNE SOLIDE. $Cy^{3}Cl^{3}$.

Cy^{3}.	975,00	42,30	6 vol.
Cl^{3}.	1329,60	57,70	6 vol.
	2304,60	100,00 Éq. en vol.	4 vol.

Ce corps, découvert par Sérullas, est solide, blanc ; il cristallise en aiguilles ; son odeur est âcre, désagréable, et rappelle celle de la souris. Sa saveur est faible ; sa densité est 1,32.

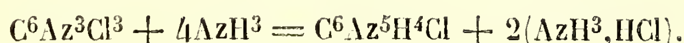
Le chlorure de cyanogène est très délétère.

Le chlorure de cyanogène solide fond à 140° et se sublime à 190°. La densité de sa vapeur est 6,39 (M. Bineau) ; elle est donc trois fois plus forte que celle du chlorure gazeux. Chaque volume de cette vapeur contient 1 volume 1/2 de cyanogène et 1 volume 1/2 de chlore. La formule $Cy^{3}Cl^{3}$ représente 1 équivalent de chlorure de cyanogène solide ou 4 volumes de vapeur. Ces 4 volumes résultent de la condensation de 6 volumes de chlore et de 6 volumes de cyanogène.

Le chlorure de cyanogène solide est peu soluble dans l'eau froide ; il est décomposé par l'eau bouillante en acides chlorhydrique et cyanu-

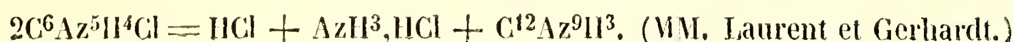
rique. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement ; l'eau le précipite de ces dissolutions.

Lorsqu'on fait digérer une dissolution d'ammoniaque dans l'eau avec du chlorure de cyanogène solide, on obtient du chlorhydrate d'ammoniaque et un composé particulier qui peut être représenté par la formule $C^6A^5H^4Cl$:



$$C^6Az^3Cl^3 + 4AzH^3 = C^6Az^5H^4Cl + 2(AzH^3,HCl).$$

Ce composé a été nommé *cyanamide chlorée* ou *chlorocyanamide ;* il se transforme par l'action de la potasse en amméline ou en ammélide (voy. p. 639). La cyanamide chlorée, soumise à l'action de la chaleur, produit de l'acide chlorhydrique, du chlorhydrate d'ammoniaque et du mellon :



$$2C^6Az^5H^4Cl = HCl + AzH^3,HCl + C^{12}Az^9H^3.$$ (MM. Laurent et Gerhardt.)

Préparation.

On l'obtient en versant de l'acide cyanhydrique dans un flacon de chlore bien sec, et en exposant le flacon à la radiation solaire : il faut éviter d'employer un excès d'acide cyanhydrique.

En conservant, dans un tube fermé aux deux extrémités, du chlorure de cyanogène gazeux liquéfié par sa propre pression, ce chlorure se transforme, au bout de quelque temps, en chlorure de cyanogène solide et cristallisé. (M. Persoz.)

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC LE BROME.

BROMURE DE CYANOGÈNE. CyBr.

Cy	325,00	24,53		2 vol.
Br	1000,00	75,47		2 vol.
	1325,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

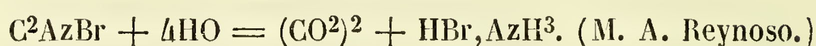
Le bromure de cyanogène se prépare en chauffant un mélange de cyanure de mercure et de brôme, et en recueillant dans un récipient le produit de la réaction. Ce corps est solide, incolore, d'une odeur pénétrante, très soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il entre en ébullition vers 40°. Il cristallise en cubes. (Sérullas.)

Le bromure de cyanogène est formé de volumes égaux de cyanogène et de brôme unis sans condensation. La densité de sa vapeur est 3,607.

La formule CyBr représente 4 volumes de vapeur.

Le bromure et l'iodure de cyanogène, soumis à l'action de l'eau à 280°,

dans un tube fermé aux deux bouts, se décomposent en acide carbonique et en bromhydrate ou iodhydrate d'ammoniaque :



$$C^2AzBr + 4HO = (CO^2)^2 + HBr,AzH^3.$$ (M. A. Reynoso.)

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC L'IODE.

IODURE DE CYANOGÈNE. CyI.

Cy.	325,00	17,00	. . . . .	2 vol.
I.	1586,00	83,00	. . . . .	2 vol.
	1911,00	100,00	Éq. en vol.	4 vol.

L'iodure de cyanogène est solide, blanc, très volatil, soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles ; sa saveur est âcre, son odeur est vive et piquante. Les acides le dissolvent sans l'altérer. Les alcalis forment avec lui des cyanures, des iodures et des iodates. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses et flexibles, qui se décomposent lentement à la lumière directe du soleil, en se colorant en brun.

Préparation.

On l'obtient en soumettant à une chaleur modérée un mélange de cyanure de mercure et d'iode; on opère ordinairement sur un mélange de 1 partie 1/2 de cyanure de mercure et 3 parties d'iode qu'on place dans un flacon. Il se forme de l'iodure de mercure et de l'iodure de cyanogène qui se volatilise et se dépose sur les parois du flacon en belles aiguilles d'un blanc de neige.

La plupart des cyanures et des cyanoferrures, chauffés avec de l'iode, donnent aussi de l'iodure de cyanogène.

COMBINAISON DU CYANOGÈNE AVEC LE PHOSPHORE.

Le phosphure de cyanogène $PhCy^3$ est un corps solide, blanc, très volatil, d'une odeur qui rappelle à la fois celle du cyanogène et celle du phosphore. Il brûle avec une flamme verte au contact de l'air. Il peut se combiner avec une certaine quantité de phosphore, et prend ainsi une coloration jaune. L'eau décompose le phosphure de cyanogène en acide phosphoreux et en acide cyanhydrique. On obtient ce composé en chauffant légèrement 1 partie de pho phore et 4 parties de cyanure de mercure. On doit opérer avec précaution et sur une petite quantité de matière, car le mélange détone très facilement. (M. Cenedella.)

COMPOSÉS DÉRIVÉS DU CYANOGÈNE.

SULFOCYANURES.

On a obtenu des composés sulfurés qui correspondent aux cyanates MO,CyO, et dans lesquels l'oxygène de la base et l'oxygène de l'acide cyanique se trouvent remplacés par des quantités équivalentes de soufre. Ces composés ont pour formule générale MS,CyS, ou bien M,CyS^2. La plupart sont solubles dans l'alcool. On peut les considérer comme des combinaisons d'un sulfure de cyanogène CyS (non isolé) avec les sulfures métalliques, en leur donnant, dans cette hypothèse, le nom de *sulfocyanates de sulfures métalliques;* on peut aussi les regarder comme résultant de la combinaison des métaux avec un sulfure de cyanogène CyS^2 (non isolé), se comportant comme un radical composé et auquel on a donné le nom de *sulfocyanogène*. Les composés M,CyS^2 seraient alors des sulfocyanures. Ce qui semble du reste confirmer cette théorie, c'est l'existence d'un acide *sulfocyanhydrique* qui a pour formule H,CyS^2.

Les sulfocyanures peuvent se combiner entre eux : ainsi le sulfocyanure de potassium dissout le sulfocyanure d'argent et forme ainsi le composé $K,CyS^2 + Ag,CyS^2$.

ACIDE SULFOCYANHYDRIQUE. H,CyS^2.

On obtient l'acide sulfocyanhydrique : 1° en distillant du sulfocyanure de potassium avec de l'acide phosphorique et une petite quantité d'eau ; 2° en décomposant le sulfocyanure de plomb par l'acide sulfurique ou par l'acide sulfhydrique.

On prépare l'acide sulfocyanhydrique anhydre en décomposant le sulfocyanure de mercure par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfhydrique gazeux. La réaction se détermine à une température peu élevée, et donne un liquide incolore qui devient jaune au bout de quelque temps et abandonne des cristaux d'acide sulfocyanhydrique anhydre. Ces cristaux dégagent de l'acide cyanhydrique et se transforment en une poussière jaune qui n'est autre que l'acide persulfocyanhydrique ; ce dernier acide se dépose aussi d'une dissolution aqueuse concentrée d'acide sulfocyanhydrique. (M. Wœlher.)

L'acide sulfocyanhydrique aqueux est liquide, incolore ; son odeur est piquante, sa réaction est fortement acide. Sa densité est 1,22 ; il bout à 103° et se congèle à — 10°. Il paraît très vénéneux, même à petites doses. Il donne avec les sels de fer au maximum une coloration d'un rouge de sang ; il suffit d'une trace d'acide sulfocyanhydrique pour produire cette coloration d'une manière prononcée. L'iode se dissout dans l'acide sulfocyanhydrique et lui donne une coloration rouge.

SULFOCYANOGÈNE. — CYANOXYSULFIDE.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de sulfocyanure de potassium, qu'on entoure d'un mélange réfrigérant, il se produit un précipité d'un très beau jaune qui avait été considéré pendant longtemps comme du sulfocyanogène CyS^2.

Il se forme en même temps du chlorure de potassium, du sulfate et du cyanate de potasse, qu'on sépare du précipité jaune par des lavages prolongés à l'eau pure. La composition de ce corps ainsi purifié et desséché avec soin peut être représentée par la formule $C^8Az^4OS^6,2HS$; on lui a donné le nom de *cyanoxysulfide*. (MM. Parnell et Vœlckel.)

D'autres expériences ont conduit à représenter la composition du cyanoxysulfide par la formule :



$$C^6Az^3HS^6 = 3(CyS^2),H.$$ (MM. Laurent et Gerhardt.)

Ce composé est inodore, insipide ; on peut le sublimer en partie sans qu'il s'altère ; une partie se décompose en dégageant du sulfure de carbone, du cyanogène et du soufre. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; l'acide sulfurique le dissout et l'eau le précipite de cette dissolution. Il est soluble dans la potasse et forme une combinaison qui a probablement pour formule $C^8Az^4OS^6,2KS$, car elle donne avec l'acétate de plomb acide un précipité brun-jaune qui a pour formule $C^8Az^4OS^6,2PbS$. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se produit du sulfocyanure de potassium, du sulfure de potassium, de l'hyposulfite de potasse et un acide jaune soluble dans l'alcool (*acide thiocyanhydrique*). (M. Parnell.)

Le cyanoxysulfide, chauffé vers 200°, donne naissance au composé C^6Az^4 (mellon), en dégageant du soufre et du sulfure de carbone. L'action du chlore à la même température donne aussi du mellon, en dégageant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de soufre et du chlorure de cyanogène.

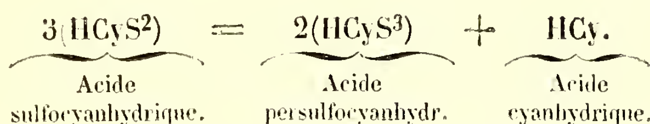
Quand on épuise le cyanoxysulfide par l'eau bouillante, on enlève de l'acide sulfocyanhydrique et un produit jaune particulier ; le résidu insoluble est une poudre jaune dont la composition peut être représentée par la formule $C^4Az^2H^2S^4O$. (M. Jamieson.)

ACIDE PERSULFOCYANHYDRIQUE. H,CyS^3.

On obtient l'acide persulfocyanhydrique en mélangeant une dissolution de sulfocyanure de potassium avec six ou huit fois son volume d'acide chlorhydrique concentré ; l'acide persulfocyanhydrique se précipite sous la forme d'aiguilles jaunes très fines, qu'on lave avec soin à l'eau froide pour enlever le chlorure de potassium.

Cet acide est inodore, insipide, très soluble dans l'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool ou dans l'éther que dans l'eau. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique ; l'eau le précipite de cette dissolution. Il cristallise en belles aiguilles jaunes. Il est décomposé par le chlore. Il forme avec la potasse un mélange de sulfocyanure et de persulfocyanure de potassium, et du soufre se dépose. Il se combine avec le gaz ammoniac sans se décomposer ; mais cette combinaison, traitée par l'eau, laisse déposer du soufre. L'acide persulfocyanhydrique précipite plusieurs sels métalliques, tels que ceux de plomb, de cuivre, d'étain, de mercure, d'argent, en formant des persulfocyanures insolubles $MCyS^3$. Tous les persulfocyanures insolubles sont colorés en jaune.

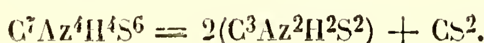
L'acide persulfocyanhydrique peut être produit par le dédoublement de l'acide sulfocyanhydrique sous l'influence de la chaleur ou des acides :


$$\underbrace{3(HCyS^2)}_{\text{Acide sulfocyanhydrique.}} = \underbrace{2(HCyS^3)}_{\text{Acide persulfocyanhydr.}} + \underbrace{HCy.}_{\text{Acide cyanhydrique.}}$$

Action de la chaleur sur l'acide persulfocyanhydrique. (M. Vœlckel.)

Lorsqu'on chauffe à 145° l'acide persulfocyanhydrique, il se forme du soufre et un corps $C^7Az^4H^4S^6$, qui se dissout dans une dissolution étendue de potasse, et qui a été nommé *sulfide de mélène*. A 150°, il se produit un autre composé $C^3Az^2H^2S^2$ (*sulfide de xanthène*).

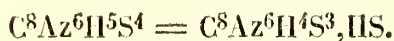
Le sulfide de mélène peut se transformer en sulfide de xanthène en dégageant du sulfure de carbone :


$$C^7Az^4H^4S^6 = 2(C^3Az^2H^2S^2) + CS^2.$$

Le sulfide de xanthène, dissous dans un alcali et précipité par l'acétate de plomb, donne le composé suivant : C^3Az^2HS,PbS.

A 160°, il se forme d'autres corps solubles et insolubles dans l'eau.

On trouve dans les produits insolubles un composé jaune soluble dans les alcalis, précipitable par les acides, qui a été nommé *sulfide de phaïène* :


$$C^8Az^6H^5S^4 = C^8Az^6H^4S^3,HS.$$

Ce corps, dissous dans l'ammoniaque et traité par l'acétate de plomb, forme un composé qui a pour formule :


$$C^8Az^6H^4S^3,PbS.$$

A 180°, il se produit un nouveau corps, insoluble dans l'ammoniaque, et nommé *sulfide de xuthène* : $C^{10}Az^9H^7S^4$.

Lorsque la température dépasse 180°, on obtient surtout des corps solubles dans l'eau : l'un, blanc et cristallin, a pour formule $C^8Az^7H^7S^3$, et

l'autre est représenté par $C^{20}Az^{18}H^{18}S^{9}$. Vers 200°, les produits deviennent très complexes. On peut toutefois en retirer un composé $C^{6}Az^{5}H^{5}S^{2}$ (*sulfide de leucène*). Enfin, à la température de 300°, on obtient un dernier corps de composition assez simple, qui ne contient plus de soufre, qui a été nommé *poliène*, et qui a pour formule $C^{4}Az^{4}H^{4}$.

Action de la chaleur sur le sulfocyanhydrate d'ammoniaque.
(M. Liebig. — M. Vœlckel.)

Lorsqu'on chauffe le sulfocyanhydrate d'ammoniaque à 170°, ce sel entre d'abord en fusion ; vers 270°, il dégage successivement de l'ammoniaque, du sulfure de carbone, du soufre, du sulfhydrate d'ammoniaque : il se forme en même temps un corps cristallin qui paraît résulter de la combinaison du sulfure de carbone avec le sulfhydrate d'ammoniaque.

La masse qui reste dans la cornue est traitée par l'eau bouillante et la dissolution laisse déposer successivement :

1° Un corps blanc représenté par la formule $C^{21}Az^{20}H^{20}S^{2}$;

2° Un second corps blanc, qui a pour formule $C^{10}Az^{10}H^{10}S^{2}$ (*sulfide d'alphène*);

3° Un composé cristallin $C^{12}Az^{12}O^{12}S^{2}$ (*sulfide de phalène*);

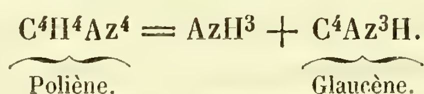
4° Un corps ayant pour formule $C^{14}H^{14}Az^{14}S^{2}$ (*sulfide de phélène*).

On voit que les corps précédents peuvent être représentés par un multiple de CAzH combiné avec du soufre ou du sulfure de carbone.

Lorsqu'on chauffe à 300° le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, il se forme du *sulfide d'argène* $C^{16}Az^{16}H^{16}S$, et du *poliène* $C^{4}Az^{4}H^{4}$.

Le poliène est insoluble dans l'alcool et l'éther ; sous l'influence de la chaleur, il perd 1 équivalent d'ammoniaque et se change en un dernier produit $C^{4}Az^{3}H$ qui a été nommé *glaucène* :

$$\underbrace{C^{4}H^{4}Az^{4}}_{\text{Poliène.}} = AzH^{3} + \underbrace{C^{4}Az^{3}H.}_{\text{Glaucène.}}$$



MÉLAM. — MÉLAMINE. — AMMÉLINE. — AMMÉLIDE.

Le *mélam* est un produit qui a été trouvé dans la décomposition du sulfocyanhydrate d'ammoniaque et qui a pour formule $C^{6}Az^{11}H^{9}$ (M. Liebig).

Le mélam paraît être un mélange de poliène et de glaucène ; il peut facilement produire du mellon, de même que le glaucène, qui ne diffère du mellon que par 1 équivalent d'ammoniaque : $(C^{4}Az^{3}H)^{3} = 2(C^{6}Az^{4}) + AzH^{3}$. (M. Vœlckel.)

Lorsqu'on traite le mélam par des alcalis ou des acides affaiblis, on obtient un corps cristallisé en lames brillantes, qui est la *mélamine* $C^{6}Az^{6}H^{6}$. Ce composé est isomérique avec le poliène $C^{4}H^{4}Az^{4}$, et la cyanamide $C^{2}Az^{2}H^{2}$.

La mélamine cristallise en octaèdres volumineux et anhydres ; elle est

peu soluble dans l'eau froide et se dissout mieux dans l'eau bouillante ; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et inaltérable à l'air. Soumise à la distillation, elle donne du mellon et de l'ammoniaque : $C^6Az^6H^6 = C^6Az^4 + 2AzH^3$. Sa dissolution est amère et n'exerce aucune action sur les réactifs colorés. Elle présente les propriétés générales des bases organiques et forme avec les différents acides des sels cristallisables.

La mélamine est accompagnée, dans la réaction précédente, d'une autre base, qui est l'*amméline* $C^6Az^5H^5O^2$.

L'amméline cristallise en aiguilles soyeuses ; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. On l'obtient en traitant par un acide la liqueur alcaline qui a laissé précipiter la mélamine.

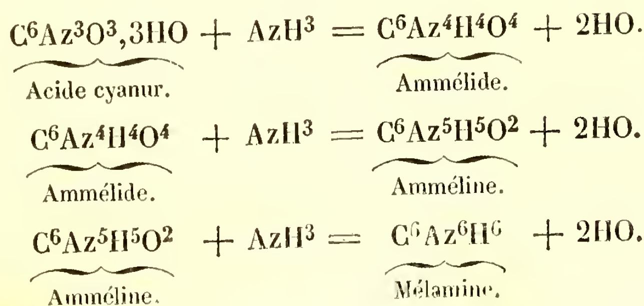
L'amméline se combine avec les acides et forme, comme la base précédente, des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait bouillir de la mélamine avec des acides ou des alcalis étendus, il se forme de l'ammoniaque et un nouveau composé, l'*ammélide*, qui a pour formule $C^{12}Az^9H^9O^6$.

L'ammélide est blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle se dissout dans les alcalis et dans les acides : elle se convertit alors en acide cyanique et en ammoniaque. Du reste, la mélamine et l'amméline éprouvent la même décomposition. (M. Liebig.)

D'après MM. Laurent et Gerhardt, l'ammélide a pour formule $C^6Az^4H^4O^4$; elle se produit abondamment dans la décomposition de l'urée à une température très peu supérieure à son point d'ébullition. La formule précédente a été déduite de l'analyse de l'ammélidate d'argent préparé en précipitant l'azotate d'argent par une dissolution d'ammélide dans l'ammoniaque ; on a soin de ne pas employer un excès d'alcali.

L'acide cyanurique, l'ammélide, l'améline et la mélamine ne diffèrent que par les éléments de l'eau et de l'ammoniaque, comme le prouvent les équations suivantes :



$$\underbrace{C^6Az^3O^3,3HO}_{\text{Acide cyanur.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^6Az^4H^4O^4}_{\text{Ammélide.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^5H^5O^2}_{\text{Amméline.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^6Az^5H^5O^2}_{\text{Amméline.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6Az^6H^6}_{\text{Mélamine.}} + 2HO.$$

MELLON ET SES DÉRIVÉS.

Lorsqu'on distille dans un courant de chlore le sulfocyanure de potassium, on produit un composé C^6Az^4, qui a été décrit sous le nom de

mellon (M. Liebig). Ce corps s'unit à l'hydrogène pour former l'acide mellonhydrique ; il se combine avec les métaux et produit des mellonures.

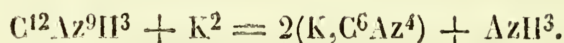
Le mellon est un corps pulvérulent d'un jaune clair, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides étendus ; il est soluble à chaud dans l'acide sulfurique concentré ; l'eau le précipite de cette dissolution. La potasse en fusion forme avec lui de l'ammoniaque ou du cyanate de potasse :



$$C^6Az^4 + 3(KO,HO) = AzH^3 + 3(KO,C^2AzO).$$

Le mellon se décompose au-dessus du rouge naissant en un mélange de 3 volumes de cyanogène et de 1 volume d'azote. Chauffé avec du bromure, de l'iodure ou du sulfocyanure de potassium, le mellon déplace le brôme, l'iode ou le sulfocyanogène, qui se décompose au moment où il est mis en liberté.

D'après MM. Laurent et Gerhardt, le mellon renferme de l'hydrogène et doit être représenté par la formule $C^{12}Az^9H^3$. Quand on traite le mellon par le potassium, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient pour résidu le composé K,C^6Az^4 :



$$C^{12}Az^9H^3 + K^2 = 2(K,C^6Az^4) + AzH^3.$$

On prépare le mellon en chauffant dans un courant de chlore du sulfocyanure de potassium bien desséché et mêlé avec le double de son poids de chlorure de sodium, afin que le chlore pénètre mieux la masse. La température ne doit pas atteindre celle de la fusion du sel. Il se dégage du chlorure de cyanogène et du chlorure de soufre ; le produit fixe est lavé avec soin, puis desséché.

Pour obtenir le mellon à l'état de pureté, on décompose par la chaleur le mellonure de mercure. Quand on verse une dissolution de mellonure de potassium dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure, il se forme de l'acide mellonhydrique qui reste en dissolution, et il se précipite un mélange de bimellonure et de protomellonure de mercure, qui est desséché, puis calciné dans une cornue de verre. On arrête l'opération quand le mélange gazeux qui se dégage est absorbé aux trois quarts par la potasse ; ce mélange est le produit de la décomposition du mellon en 3 volumes de cyanogène et 1 volume d'azote. (M. Liebig.)

MELLONURES. — ACIDE MELLONHYDRIQUE.

Le mellonure de potassium est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool ; il est efflorescent. Il se dépose de ses dissolutions avec 5 équivalents d'eau : on obtient ainsi des cristaux qui ont pour formule $K,C^6Az^4,5HO$. A 120°, ces cristaux perdent 4 équivalents d'eau. A 150°, le

mellonure de potassium devient anhydre ; à une température plus élevée, il se décompose en azote, cyanogène et cyanure de potassium.

Le mellonure de potassium traité par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique laisse déposer une masse blanche, pâteuse, qui a été considérée comme de l'acide mellonhydrique C^6Az^4,H. Ce produit, lavé et desséché, se présente sous la forme d'une poudre blanche tachant les doigts comme la craie, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse possède une réaction fortement acide. L'acide mellonhydrique déplace plusieurs acides faibles.

Le mellonure de potassium se prépare en fondant un mélange de sulfocyanure de potassium et du résidu que laisse la décomposition du cyanoxysulfide par la chaleur ; ce résidu peut être considéré comme du mellon impur. En reprenant par l'eau la masse calcinée, on obtient une dissolution de mellonure de potassium qu'on peut faire cristalliser. Dans cette préparation on peut remplacer le mellon impur par un composé dont il a été parlé plus haut, le *mélam*.

On obtient aussi le mellonure de potassium au moyen du procédé suivant. On prépare un sulfocyanure de cuivre $C^2AzS^2Cu^2$ en précipitant par le sulfocyanure de potassium une dissolution qui contient 3 parties de sulfate de protoxyde de fer et 2 parties de sulfate de cuivre. Le précipité, lavé et desséché, est projeté par petites portions dans 3 parties de sulfocyanure de potassium maintenu en fusion dans un vase de fonte ; il se dégage du sulfure de carbone. Quand ce dégagement a cessé, on ajoute à la masse du carbonate de potasse dont le poids est $\frac{1}{10}$ du poids du sulfocyanure de potassium employé. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on laisse refroidir et l'on reprend par l'eau.

Le mellonure de potassium impur est redissous ensuite dans l'acide acétique étendu qui détruit une combinaison sulfurée dont il est mêlé. On le lave ensuite à l'alcool qui enlève l'acétate de potasse et le sulfocyanure non décomposé. Une dernière cristallisation donne le mellonure de potassium en cristaux incolores.

Le mellonure de barium s'obtient en décomposant le chlorure de barium par le mellonure de potassium ; il est soluble dans l'eau bouillante et sert à préparer les mellonures de sodium et le mellonhydrate d'ammoniaque au moyen des carbonates de soude et d'ammoniaque. Les mellonures de strontium, de calcium et de magnésium sont solubles et s'obtiennent par double décomposition comme le mellonure de barium. Les mellonures de manganèse, de fer, de cobalt, de chrôme, d'antimoine, de plomb, de cuivre et d'argent, sont insolubles. (M. LIEBIG.)

Les mellonures cristallisent avec plusieurs équivalents d'eau, qui se dégagent successivement par l'action de la chaleur.

ACIDE CYAMÉLURIQUE.

Ce composé cristallise avec 3 équivalents d'eau sous la forme de prismes terminés par des pointements ; il est peu soluble dans l'eau ; il rougit le tournesol et déplace l'acide carbonique. Il se décompose au rouge sombre en donnant un produit volatil contenant de l'acide cyanique et de l'acide cyanurique ; le résidu paraît identique avec le mellon. L'acide cyamélurique, traité par l'acide azotique bouillant, donne de l'acide cyanurique.

L'acide cyamélurique cristallisé a pour formule $C^{12}Az^7HO^3,3HO$ (M. Henneberg), ou $C^{12}Az^8HO,3HO$ (M. Gerhardt). D'après cette dernière formule, on voit que si l'on retranche 2 équivalents d'eau au cyamélurate acide d'ammoniaque $C^{12}Az^8HO,AzH^3,HO$, on obtient la formule $C^{12}Az^9H^3$, que MM. Laurent et Gerhardt considèrent comme représentant le mellon de M. Liebig.

Dans les cyamélurates neutres, les 3 équivalents d'eau que contient l'acide sont remplacés par 3 équivalents de base. Le cyamélurate neutre de potasse s'obtient en faisant bouillir du mellonure de potassium avec une dissolution de potasse d'une concentration moyenne. Il se forme un sel cristallisé en aiguilles qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

On prépare l'acide cyamélurique en décomposant ce sel par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique ; l'acide devenu libre se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on redissout dans l'eau bouillante et qu'on fait cristalliser.

La plupart des cyamélurates sont insolubles et peuvent se préparer par double décomposition.

On connaît des cyamélurates acides dans lesquels un seul des 3 équivalents d'eau de l'acide cyamélurique est remplacé par 1 équivalent de base. (M. Henneberg.)

ACIDE CYANILIQUE. Cy^3O^3,HO.

On obtient un acide isomérique avec l'acide cyanurique, et qui a été nommé *acide cyanilique*, en traitant le mellon par l'acide azotique ; il se fixe dans ce cas 4 équivalents d'eau :



$$\underbrace{C^6Az^4}_{\text{Mellon.}} + 4HO = \underbrace{AzH^3,HO,Cy^3O^3}_{\text{Cyanilate d'ammoniaq.}}\ \text{(M. Liebig.)}$$

L'acide cyanilique cristallise en octaèdres à base carrée ; il se transforme en acide cyanurique, sous l'influence de l'acide sulfurique.

Plusieurs chimistes ont considéré l'acide cyanilique comme identique avec l'acide cyanurique.

ACIDE SULFHYDROMELLONIQUE. $C^6Az^4,4HS$.

Ce composé est solide, blanc, insipide, à peine soluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau chaude, qui l'abandonne par le refroidissement sous forme de petits cristaux aciculaires. Il est presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il commence à se décomposer vers 150° en acide sulfhydrique et en mellon.

Ce corps a été considéré comme une combinaison de mellon et d'acide sulfhydrique. Il peut former avec les bases des composés dans lesquels un seul équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de métal, et qui ont par conséquent pour formule générale : $C^6Az^4H^3MS^4$.

L'acide sulfhydromellonique se décompose, par l'action des acides concentrés, en acides cyanurique et sulfhydrique :



$$C^6Az^4,4HS + SO^3,HO + 6HO = AzH^3,HO,SO^3 + 4HS + Cy^3O^3,3HO.$$

On peut regarder ce composé comme de l'ammélide $C^6Az^4H^4O^4$ dont l'oxygène est remplacé par du soufre. (MM. Laurent et Gerhardt.)

On obtient l'acide sulfhydromellonique en dissolvant le cyanoxysulfide dans le sulfhydrate de sulfure de potassium. Il se dégage de l'acide sulfhydrique. La liqueur est filtrée, puis précipitée par l'acide acétique qui en sépare un mélange de soufre et d'acide sulfhydromellonique. On lave ce précipité à l'eau froide et on le traite à froid par l'ammoniaque qui ne dissout que l'acide qu'on précipite ensuite en saturant l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.

On prépare directement les sulfhydromellonures de potassium et de sodium en dissolvant l'acide libre dans la potasse ou la soude. Le sel de potasse cristallise avec 3 équivalents d'eau : $C^6Az^4H^3KS^4,3HO$; il devient anhydre quand on le dessèche au-dessus de 100°. Le chlore forme dans sa dissolution un précipité blanc qui a été considéré comme un sulfure de mellon.

Les sulfhydromellonures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, sont solubles et s'obtiennent en traitant les carbonates correspondants par l'acide sulfhydromellonique.

Le sulfhydromellonure d'argent est complétement insoluble dans l'eau. (M. Jamieson.)

FIN DU TOME PREMIER.

ERRATA.

Page 60,	ligne 17,	*au lieu de*	WO^3,	*lisez :*	TuO^3.
— 362,	— 18,	—	$100\ x$,	—	$100 : x$.
— 384,	— 26,	—	S^2AzO^3,	—	S^2AzO^9.
— 561,	— 7,	—	de la,	—	d'une.

TABLEAU SYNOPTIQUE

DES PRINCIPALES COMBINAISONS FORMÉES PAR LES MÉTALLOÏDES ENTRE EUX.

Pour résumer ce que nous avons dit sur les combinaisons binaires formées par les métalloïdes entre eux, nous donnons un tableau qui permet de saisir les analogies qui existent entre ces composés.

Composés oxygénés.

1° *Neutres :*

Eau	HO.
Eau oxygénée	HO^2.
Protoxyde d'azote	AzO.
Deutoxyde d'azote	AzO^2.
Oxyde de phosphore	Ph^2O.
— de carbone	CO.

2° *Acides :*

Acide azotique	AzO^5.
— hypo-azotique	AzO^4.
— azoteux	AzO^3.
— hypochloreux	ClO.
— chloreux	ClO^3.
— hypochlorique	ClO^4.
— chlorique	ClO^5.
— perchlorique	ClO^7.
— bromique	BrO^5.
— iodique	IO^5.
— periodique	IO^7.
— sulfureux	SO^2.
— sulfurique	SO^3.
— hyposulfureux	S^2O^2.
— dithionique	S^2O^5.
— trithionique	S^3O^5.
— tétrathionique	S^4O^5.
— pentathionique	S^5O^5.
— sélénieux	SeO^2.
— sélénique	SeO^3.
— tellureux	TeO^2.

Acide tellurique.	TeO^3.
— hypophosphoreux.	PhO.
— phosphoreux.	PhO^3.
— phosphorique.	PhO^5.
— arsénieux.	AsO^3.
— arsénique.	AsO^5.
— carbonique.	CO^2.
— oxalique.	$C^2O^3,3HO$.
— mésoxalique.	C^3O^4.
— rhodizonique.	$C^7O^7,3HO$.
— croconique.	C^5O^4,HO.
— mellitique.	C^4O^3,HO.
— borique.	BO^3.
— silicique.	SiO^3.

Composés hydrogénés.

1° *Neutres :*

Phosphure d'hydrogène gazeux. . .	PhH^3.
— — liquide. . .	PhH^2.
— — solide. . . .	Ph^2H.
Hydrogène arsénié	AsH^3.
— protocarboné.	C^2H^4.
— bicarboné.	C^4H^4.
Bicarbure d'hydrogène.	C^8H^8.

2° *Acides :*

Acide chlorhydrique	HCl.
— bromhydrique.	HBr.
— iodhydrique.	HI.
— fluorhydrique.	HFl.
— sulfhydrique.	HS.
— sélénhydrique.	HSe
— tellurhydrique.	HTe.

3° *Basiques :*

Ammoniaque.	AzH^3.

Composés azotés.

Chlorure d'azote.	$AzCl^3$.
Bromure d'azote	$AzBr^3$.
Iodure d'azote.	»

Azoture de soufre.	AzS^2
— de phosphore.	$PhAz^3$.
— de bore.	BAz.

Composés chlorés.

Protochlorure d'iode.	ICl.
Perchlorure d'iode.	ICl^3.
Protochlorure de soufre.	S^2Cl.
Deutochlorure de soufre.	SCl.
Chlorure de soufre intermédiaire. .	S^4Cl^3.
Bichlorure de soufre.	SCl^2.
Perchlorure de soufre.	SCl^3.
Protochlorure de sélénium.	Se^2Cl.
Bichlorure de sélénium.	$SeCl^2$.
Protochlorure de tellure.	TeCl.
Bichlorure de tellure.	$TeCl^2$.
Protochlorure de phosphore.	$PhCl^3$.
Perchlorure de phosphore.	$PhCl^5$.
Chlorure d'arsenic.	$AsCl^3$.
Sous-chlorure de carbone.	C^2Cl^4.
Protochlorure de carbone.	C^4Cl^4.
Sesquichlorure de carbone.	C^4Cl^6.
Perchlorure de carbone.	C^2Cl^4.
Chlorure de bore.	BCl^3.
— de silicium.	$SiCl^3$.

Composés bromés.

Protobromure de tellure.	TeBr.
Bibromure de tellure.	$TeBr^2$.
Protobromure de phosphore. . . .	$PhBr^3$.
Perbromure de phosphore.	$PhBr^5$.
Bromure d'arsenic.	$AsBr^3$.
— de carbone.	C^4Br^4.
— de bore.	BBr^3.
— de silicium.	$SiBr^3$.

Composés iodés.

Proto-iodure de tellure.	TeI.
Deuto-iodure de tellure.	TeI^2.
Proto-iodure de phosphore.	PhI^2.

Deuto-iodure de phosphore.	PhI^3.
Iodure d'arsenic.	AsI^3.
Iodure de carbone.	C^4I^4.

Composés fluorés.

Fluorure de phosphore.	$PhFl^3$.
— d'arsenic.	$AsFl^3$.
— de bore.	BFl^3.
— de silicium.	$SiFl^3$.

Composés sulfurés.

Bisulfure de sélénium.	SeS^2.
Trisulfure de sélénium.	SeS^3.
Bisulfure de tellure.	TeS^2.
Trisulfure de tellure.	TeS^3.
Sous-sulfure de phosphore.	Ph^2S.
Protosulfure de phosphore.	PhS.
Trisulfure de phosphore.	PhS^3.
Pentasulfure de phosphore.	PhS^5.
Persulfure de phosphore.	PhS^{12}.
Sous-sulfure d'arsenic.	As^6S.
Bisulfure d'arsenic.	AsS^2.
Trisulfure d'arsenic.	AsS^3.
Pentasulfure d'arsenic.	AsS^5.
Persulfure d'arsenic.	AsS^{18}.
Sulfure de carbone.	CS^2.
— de bore.	BS^3.
— de silicium.	SiS^3.

Composés cyanurés.

Cyanogène.	$C^2Az = Cy$.
Acide cyanique.	CyO.
— fulminique.	Cy^2O^2.
— cyanurique.	Cy^3O^3.
— cyanhydrique.	HCy.
Chlorure de cyanogène gazeux. . .	$CyCl$.
— — liquide.. . .	Cy^2Cl^2.
— — solide. . . .	Cy^3Cl^3.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME PREMIER.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

